

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Física I**



**TESIS DOCTORAL**

**Desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural libres de n-nitrosaminas, hipoalergénicas y ecológicas, y su caracterización por RMN de campo bajo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Justo Brasero Espada**

Directores

**Juan López Valentín**

**Jaime Martín Pérez**

**Madrid, 2017**

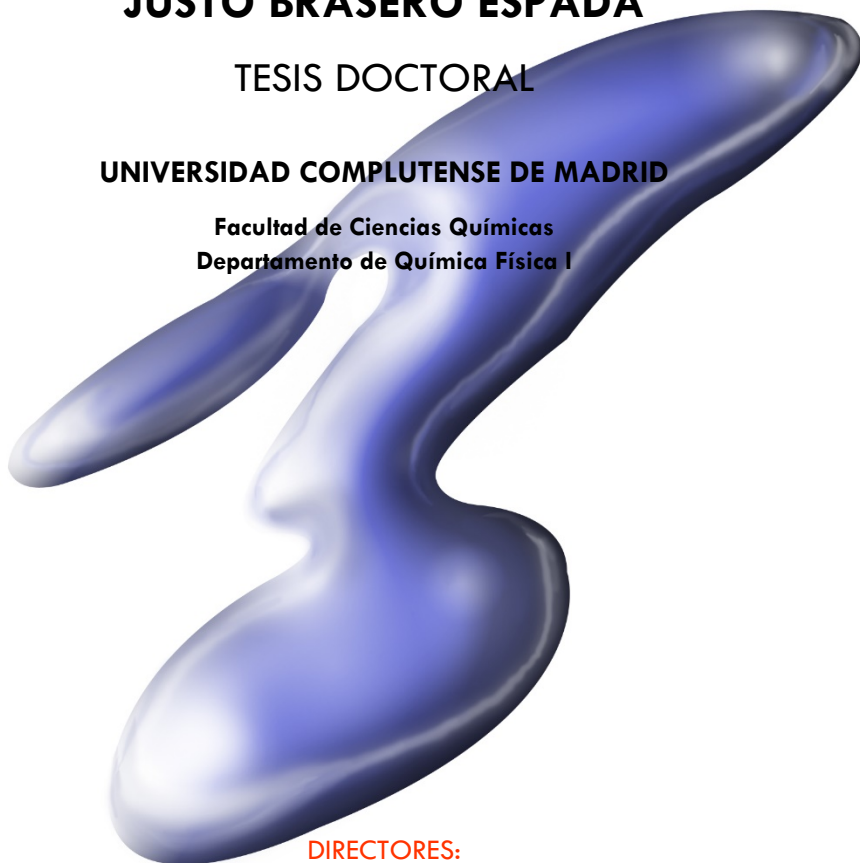
# DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES DE LÁTEX DE CAUCHO NATURAL LIBRES DE N-NITROSAMINAS, HIPOALERGÉNICAS Y ECOLÓGICAS, Y SU CARACTERIZACIÓN POR RMN DE CAMPO BAJO

**JUSTO BRASERO ESPADA**

TESIS DOCTORAL

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Física I



DIRECTORES:

**Dr. JUAN LÓPEZ VALENTÍN**

**Dr. JAIME MARTÍN PÉREZ**



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

**Madrid 2015**



***A mis padres***



***“Probablemente no hay otra sustancia inerte, que tanto excite la mente”***

Charles Goodyear, 1834



## **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar deseo agradecer a mis directores Dr. Juan López Valentín y Dr. Jaime Martín Pérez, la confianza depositada en mí y el esfuerzo que han dedicado a este proyecto. Asimismo me gustaría agradecerles el cariño y la amistad que me han brindado a lo largo de estos años.*

*A mi familia, que siempre está ahí y me ha dado todo su apoyo y mucho más para la realización de esta tesis doctoral.*

*A mis amigos, con los que siempre puedo contar.*

*A todos mis compañeros del ICTP, y en general a todas las personas que me han ayudado a lo largo de estos años.*

*Y en especial me gustaría agradecer y dedicar esta tesis a Lucía, que me lo ha dado todo y me hace feliz cada día.*







## RESUMEN



## **DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES DE LÁTEX DE CAUCHO NATURAL LIBRES DE N-NITROSAMINAS, HIPOALERGÉNICAS, ECOLÓGICAS, Y SU CARACTERIZACIÓN POR RMN DE CAMPO BAJO**

Los artículos de látex de caucho natural están extensamente presentes en nuestra sociedad, ya que se cifran en más de 40,000 los artículos que contienen látex, incluyendo más de 400 dispositivos bio-médicos. Este éxito se debe a que es un material idóneo para fabricar artículos de paredes muy delgadas con excelentes propiedades barrera y elásticas.

Estas propiedades barrera proporcionan una protección muy eficaz contra virus y bacterias que, unidas a la durabilidad, costo y confort, han hecho de los artículos de látex de caucho natural un material fundamental en bio-medicina y otros productos bio-sanitarios. Además, el cultivo de caucho natural y su proceso de transformación agroindustrial desempeñan un papel de gran importancia a nivel socioeconómico en países en desarrollo y en la economía global. Asimismo, estas plantaciones cumplen funciones reforestadoras, son fuente de captura de carbono y por tanto sumidero de CO<sub>2</sub>, generando O<sub>2</sub> y madera como subproductos.

Sin embargo, a pesar de la utilización masiva de estos productos y su indudable beneficio para la sociedad, no están exentos de ocasionar problemas derivados de su uso. En este trabajo se plantean nuevos desarrollos en este campo que permiten prestar una atención especial a la resolución de los problemas que presentan estos materiales.

El látex de caucho natural, es una dispersión polimérica coloidal estable. Durante el proceso de vulcanización, sufre un entrecruzamiento de las macromoléculas que forman las partículas de la dispersión, formando una red elastomérica individual en cada partícula. Se obtiene así, el látex prevulcanizado, un material idóneo para fabricar artículos de paredes muy delgadas, tales como guantes, preservativos o globos, que serían muy difíciles de moldear a partir de caucho seco. En este proceso, que determina las

propiedades finales del material, suele utilizarse una combinación de azufre y acelerantes que, además de producir la reacción de vulcanización, son responsables de la formación de N-nitrosaminas carcinogénicas, reacciones alérgicas e irritativas de la piel, mal olor, sabor y color de los artículos finales producidos a partir de látex de caucho natural.

Este trabajo presenta una alternativa al uso de acelerantes convencionales, sustituyendo estos por otros, incapaces de formar N-nitrosaminas, potencialmente menos agresivos con el medio ambiente y que dan lugar a una mejora de las propiedades organolépticas del producto final. Asimismo, este trabajo presenta una alternativa a la prevulcanización con azufre y acelerantes mediante reacciones con peróxidos orgánicos. Este tipo de prevulcanización del látex de caucho natural presenta diversas ventajas al no utilizarse azufre y acelerantes en la formulación. Como contraprestación, este tipo de prevulcanización provoca el empeoramiento de las propiedades mecánicas de artículos producidos por esta vía, debido fundamentalmente al diferente mecanismo de la reacción de vulcanización.

La variación en la reacción de vulcanización, no solo produce un cambio significativo en la estructura de la red de entrecruzamientos sino también en la morfología del material final y por tanto en la elasticidad del compuesto. Para conseguir propiedades mecánicas competitivas, se ha recurrido por primera vez en ciencia y tecnología del látex a los coagentes, sustancias utilizadas para mejorar diversos aspectos en las vulcanizaciones de caucho seco cuando se utilizan peróxidos.

Los artículos de látex fabricados con esta formulaciones, están completamente libres de N-nitrosaminas, no producen dermatitis irritativa ni alergias tipo IV (ambas causadas por los acelerantes). Asimismo, la transparencia que exhiben los filmes fabricados a partir de dicha formulación es superior debido a que no se usa óxido de zinc, lo que adiciona además una ventaja medio-ambiental.

Una vez presentadas importantes soluciones tecnológicas a los principales problemas del látex de caucho natural para su uso bio-sanitario, se realizó un estudio más básico de este complejo sistema polimérico para poder comprender las mejoras obtenidas. Partiendo del hecho que el látex es una dispersión coloidal estable de un

polímero como el poliisopreno en agua, se estudiaron las diferentes reacciones químicas que provocan el proceso de entrecruzamiento, así como las distintas variables que afectan a la formación de película, ya que, las propiedades elásticas y mecánicas de estos compuestos dependen principalmente de la estructura de la red tridimensional formada durante el proceso de vulcanización, así como de la formación y distintos tratamientos posteriores de la película de caucho natural.

Para estudiar estructuralmente estos materiales es necesario obtener información muy local de una matriz compleja en estado sólido. En este sentido la resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido es una de las técnicas experimentales más versátiles y poderosas. En este trabajo se han aplicado por primera vez la espectroscopia de RMN de bajo campo para el estudio estructural de látex de caucho natural. De esta forma ha sido posible correlacionar vulcanización, estructura y propiedades, siendo esta la clave para la obtención de nuevos materiales con propiedades a medida.

De esta forma se puede concluir que las formulaciones desarrolladas en esta tesis doctoral, junto con el estudio estructura-propiedades del látex de caucho natural, suponen un importante avance no solo tecnológico, sino también científico en un campo, que a pesar de su indudable importancia, no posee suficiente investigación debido a su gran complejidad.

Los nuevos desarrollos mostrados en este trabajo pueden ser explotados industrialmente para producir artículos de látex fabricados por inmersión para uso bio-médico o bio-sanitario, puesto que las propiedades obtenidas pueden competir con los alcanzados por los compuestos utilizados actualmente en la producción de este tipo de artículos, pero además son hipoalergénicos, libres de nitrosaminas, olores y sabor, propiedades de las que carecen los artículos actualmente en el mercado.

Asimismo, estos nuevos desarrollos producen formulaciones respetuosas con el medio ambiente, ya que, si los productos usados son incinerados, la posible formación de compuestos gaseosos de azufre o nitrógeno, tales como dióxido de azufre, se reduce al mínimo, al igual que la cantidad de ceniza residual al no añadir sustancias inorgánicas como el óxido de zinc.





## **ABSTRACT**





# **NEW DEVELOPMENT OF FORMULATIONS OF NATURAL RUBBER LATEX, FREE N-NITROSAMINES, HYPOALLERGENIC, ECOLOGIC AND ITS CHARACTERIZATION BY LOW FIELD NMR**

Natural rubber latex products are ubiquitous in our society. There are more than 40.000 products commercially available that contain latex, including more than 400 bio-medical devices. This success is due to its suitability for manufacturing thin-walled products and articles yet having excellent barrier and elastic properties.

Barrier properties confer effective protection against viruses and bacteria, which, together with their durability, cost and comfort, make the use of rubber latex products absolutely indispensable in bio-medicine and bio-health applications. In addition, the cultivation of natural rubber tree (*Hevea brasiliensis*) and the agro-industrial transformation processes of natural rubber play an important socio-economical role in developing countries and in the global-world economy. Also, these plantations accomplish reforestation functions; they are sources of carbon capture so they drain CO<sub>2</sub>, generating O<sub>2</sub> and wood as sub-products.

Nevertheless, in spite of the widespread use of these products -and their undoubtedly benefit for the society-, they are not exempt of causing problems associated with their employment. Herein, the present work has been specifically drawn up to address those issues through a rational design of new formulations for natural rubber latex.

The rubber latex is a stable colloidal polymeric dispersion. During the vulcanisation process, the macromolecules which conform the dispersed solid particles are cross-linked, forming an individual elastomeric network in each rubber particle. This is the so-called prevulcanized latex; a material suitable to manufacture products with very thin walls, such as gloves, condoms or balloons, which are very difficult to obtain from dry rubber. Moreover, it is well recognized that most properties of those products are directly correlated with the network structure obtained during the prevulcanization process. Typically, a combination of sulphur and accelerators has been used as crosslinking system at this stage. However, these chemical compounds are additionally responsible of

numerous adverse side-effects, such as the formation of carcinogenic nitrosamines, allergic reactions and skin irritation, bad smell, and undesirable taste and colour of the final rubber products.

Therefore, in this work we set out to address those problems one by one: this work presents an alternative crosslinking system by substituting the traditional prevulcanization system based on sulphur and accelerators by organic peroxides. This prevulcanization system shows important advantages because it overcomes most of the inconveniences associated to the sulphur/accelerators system. Unfortunately, latex films prevulcanized with organic peroxides always show diminished mechanical properties because the less effective prevulcanization mechanisms in comparison with sulphur/accelerator systems. The variation in the vulcanization reaction because of the use of organic peroxides, produces a significant change in the rubber network structure, the morphology of the latex films and the elastic properties of the final material. In order to achieve competitive mechanical properties, coagents have been used during the prevulcanization with peroxides. These substances are frequently used to improve the efficiency of peroxide vulcanizations of *dry* rubber, but it is the first time that they are applied in latex science and technology.

The latex products prevulcanized with peroxides are completely free of N-Nitrosamines, they do not produce irritating dermatitis nor type IV allergies (both caused by the accelerators). In addition, the transparency of the rubber films is improved because the elimination of zinc oxide from the latex formulation (it is an activator required in the sulphur based vulcanization), fact that gives an environmental advantage to those materials.

Once presented some important technological solutions to the principal problems of the natural rubber latex materials for its applications in bio-medicine, a more fundamental characterization has been realised in order to establish and understand the structure-property relationships for this complex rubber system. The chemical reactions that take place during the crosslinking reaction were studied, evaluating the effect of different variables in the film formation. This is an important issue because the elastic and

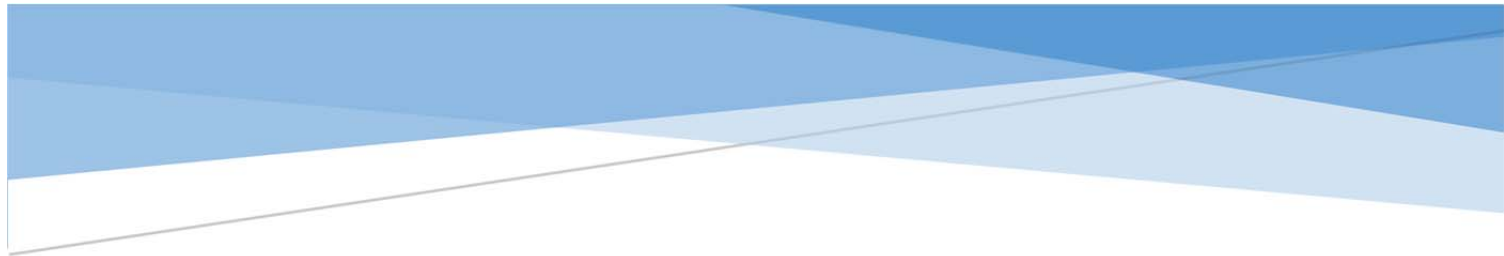
mechanical properties of these materials depend on the rubber network structure formed during the prevulcanisation process and morphology of the natural rubber film.

In order to characterize the network structure of these materials, it is required to obtain local information from a complex matrix in solid state. In this sense, the solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) is one of the most powerful tools applied in rubber science. In this work, advanced time domain NMR experiments performed in low-field NMR spectrometers has been applied for the first time to obtain a complete characterization of the network structure of natural rubber latex and its evolution along the most important processes in the latex industry. At this way, it would be possible to understand the correlation between the vulcanisation reactions, the rubber network structures and the material properties, being this issue the key to develop new rubber materials with tailor-made properties.

According these statements, it is possible to conclude that this work supposes an important advance, from the academic and industrial point of view, in the field of natural rubber latex, overcoming some of the most important difficulties to characterize and understand the structure-property relationships associated to the complexity of this system.

Finally, it is important to point out the new formulations developed in this PhD thesis could be exploited in the latex industry to produce latex products manufactured by immersion for bio-medical or bio-health applications, because they show similar mechanical properties than the material currently used for this purpose with the advantage that they are hypoallergenic, free from nitrosamines, smell and taste. They have some environmental advantages, because during the incineration of these products at the end of their useful lives, the formation of sulphur or nitrogen gases, such as sulphur dioxide, is reduced to the minimum. The complete elimination Zinc oxide of natural rubber latex products could be considered as a complementary benefit in this sense.





## INDICE



<b>INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN AL LÁTEX DE CAUCHO NATURAL Y SU TECNOLOGÍA</b>	<b>9</b>
<b>1.1. CAUCHO NATURAL</b>	<b>11</b>
1.1.1. Estructura y propiedades	11
1.1.2. Especies productoras	13
1.1.3. Historia	16
1.1.4. Cultivo	17
1.1.5. Importancia geo-estratégica y sostenibilidad	22
<b>1.2. LÁTEX DE CAUCHO NATURAL</b>	<b>26</b>
1.2.1. Definición	26
1.2.2. Biosíntesis	27
1.2.3. Estructura y composición	29
1.2.4. Recolección, estabilización y conservación	30
1.2.5. Concentración del látex	32
1.2.6. Propiedades físico-químicas	34
1.2.7. Tipos comerciales	38
<b>1.3. VULCANIZACIÓN</b>	<b>41</b>
1.3.1. Proceso de vulcanización	41
1.3.1.1. Azufre y acelerantes	
1.3.1.2. Peróxidos	
1.3.2. Prevulcanización del látex	45
1.3.2.1. Principios generales de soluciones acuosas, dispersiones y emulsiones para formulaciones de látex	
1.3.3. Sistemas de prevulcanización	47
1.3.3.1. Prevulcanización con azufre y acelerantes	
1.3.3.2. Prevulcanización con peróxidos e hidropéroxidos	
1.3.3.3. Prevulcanización por radiación	
1.3.4. Métodos de caracterización	54
1.3.4.1. Número de cloroformo	
1.3.4.2. Equilibrio de hinchamiento	
1.3.4.3. Módulo relajado	
1.3.4.4. Módulo relajado prevulcanizado	



<b>1.4. PROBLEMAS ASOCIADOS AL USO DE LÁTEX DE CAUCHO NATURAL</b>	<b>59</b>
<b>1.4.1. La problemática de las N-nitrosaminas</b>	<b>59</b>
<b>1.4.2. Alergia al látex</b>	<b>62</b>
1.4.2.1. Reacción de hipersensibilidad tipo I o inmediata	
1.4.2.2. Reacción de hipersensibilidad tipo IV o retardada	
1.4.2.3. Dermatitis irritativa	
1.4.2.4. Grupos de riesgo	
1.4.2.5. Medidas adoptadas	
<b>1.4.3. Problemas de caracterización</b>	<b>67</b>
<b>2. FORMULACIÓN DE REFERENCIA</b>	<b>79</b>
<b>2.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>81</b>
<b>2.2. FORMULACIÓN DE REFERENCIA</b>	<b>81</b>
<b>2.3. EXPERIMENTAL</b>	<b>84</b>
<b>2.3.1. Materiales</b>	<b>84</b>
<b>2.3.2. preparación de dispersiones</b>	<b>84</b>
2.3.2.1. Principios generales de soluciones acuosas, dispersiones y emulsiones para formulaciones de látex	
2.3.2.2. Preparación de la dispersión de la formulación de referencia	
<b>2.3.3. Preparación de filmes</b>	<b>87</b>
<b>2.3.4. Prevulcanización</b>	<b>88</b>
<b>2.3.5. Medida de las propiedades mecánicas</b>	<b>89</b>
<b>2.4. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE PREVULCANIZACIÓN</b>	<b>90</b>
<b>2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS</b>	<b>92</b>
2.5.1. Tensión y deformación a rotura	
2.5.2. Módulos al 100, 300 y 500% de elongación	
2.5.3. Efecto de la temperatura de secado de los filmes	
<b>2.6. EFECTO DEL ANTIOXDANTE</b>	<b>97</b>
<b>2.7. LAVADO DE FILMES</b>	<b>101</b>
<b>2.8. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>103</b>
<b>3. PREVULCANIZACIONES MEDIANTE PERÓXIDOS ORGÁNICOS</b>	<b>105</b>
<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>107</b>
<b>3.2. PREVULCANIZACIÓN CON PERÓXIDOS</b>	<b>110</b>

3.2.1. Formulación base	110
3.2.2. Lavado de los filmes	119
3.2.3. Temperatura de secado	121
3.2.4. Influencia del tiempo de agitación látex-peróxido	126
3.2.5. Influencia de la atmósfera inerte en la eficacia del peróxido	128
 3.3. EMPLEO DE COAGENTES DE VULCANIZACIÓN	 130
3.3.1. <i>Introducción</i>	
3.3.2. <i>Empleo de coagentes en prevulcanizaciones con peróxidos</i>	
 3.4. BIBLIOGRAFÍA	 135
 <b>4. CARACTERIZACIÓN POR RMN DE CAMPO BAJO</b>	 137
 4.1. INTRODUCCIÓN	 139
 4.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL: PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	 140
 4.3. CONTENIDO EN SÓLIDOS	 141
 4.4. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE RED: EFECTO DEL PROCESO DE PREVULCANIZACIÓN, SECADO Y POSTVULCANIZACIÓN	 144
 4.5. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE PREVULCANIZACIÓN	 145
 4.6. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE RED: EFECTO DEL SISTEMA DE VULCANIZACIÓN	 163
 4.7. RESUMEN	 164
 4.8. BIBLIOGRAFÍA	 165
 <b>CONCLUSIONES</b>	 166





# **INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS**



En los últimos tiempos el látex de caucho natural ha colonizado nuestras vidas paulatina e inexorablemente debido su enorme versatilidad. Los artículos fabricados a partir de este elastómero están extensamente presentes en nuestra sociedad y prácticamente nadie escapa al contacto directo con este material, desde la primera infancia hasta la edad adulta<sup>1</sup>. Piénsese que el primer material con el que entra en contacto nuestro cuerpo son los guantes del médico que asiste en el parto; y partir de este momento utilizaremos o estaremos en contacto con infinidad de productos derivados de látex de caucho natural, como: chupetes, tetinas, juguetes, almohadas, condones, catéteres, etc. Se cifran en más de 40.000 los artículos que lo contienen. Este enorme éxito se debe, primero, a que es un material idóneo para fabricar artículos elásticos de paredes muy delgadas, con elevada durabilidad, bajo coste y alto grado de confort. Y segundo, a que el caucho natural presenta unas excelentes propiedades barrera, las cuales proporcionan una protección eficaz contra agentes infecciosos, como por ejemplo virus y bacterias. Es por estos dos factores que el látex de caucho natural se ha erigido en uno de los materiales fundamentales en el área bio-sanitaria, donde su empleo se ha documentado actualmente en más de 400 productos y dispositivos<sup>2</sup>.

Actualmente, entre el 7 y el 11% de la producción de caucho natural se utiliza en forma de látex, para satisfacer la creciente demanda de artículos como guantes, globos, catéteres, tetinas, vendas, condones, juguetes, hilos elásticos, trajes de buceo, gomas, gorros de baño, cintas adhesivas, cintas aislantes o guantes quirúrgicos. Así, el negocio de la transformación del látex de caucho natural se define en sí mismo como un sector industrial propio, con peculiaridades específicas que lo diferencian claramente del sector industrial dedicado a la transformación del “caucho seco”. Además, cabe destacar una notable presencia de empresas transformadoras dedicadas al látex en Europa, en general, y en España, en particular.

Esta tesis doctoral se planteó con el **objetivo general** de dar respuesta a la demanda de soluciones de carácter científico por parte de estas empresas ante problemas reales que están dificultando la optimización de artículos de consumo basados en látex de caucho natural y de su proceso de producción. Dichos problemas fueron conocidos de primera mano gracias la estrecha colaboración que se estableció entre el Grupo de Elastómeros (ICTP, CSIC) e industrias del sector. De este modo, la promoción de la **transferencia de conocimiento científico** desde el sector académico al sector empresarial ha sido otro propósito principal de trabajo, como atestiguan las dos patentes actualmente licenciadas a las que ha dado lugar, además de numerosos informes y exposiciones orales mediante los cuales se desarrollaron cuatro proyectos de investigación financiados por las empresas colaboradoras.

Cabe destacar también, que este trabajo se enmarca dentro de una nueva línea de investigación del Grupo de Elastómeros sobre el látex, en general, y látex de caucho natural, en particular. Por lo tanto, esta Tesis Doctoral es la primera que se lleva a cabo en esta línea y ha de sentar las bases para el desarrollo futuro de nuevos materiales, productos y metodologías. Además, debe servir de documento de referencia para futuras generaciones de doctorandos dedicados a este tema. De ahí que se haya prestado especial atención a un primer capítulo en el que describe, con un alto nivel de detalle, aspectos generales –no puramente científicos- de los materiales en cuestión (caucho natural y látex de caucho natural), tales como su biosíntesis, fuentes de producción, usos, historia, importancia geo-política, etc.

El objetivo general planteado en esta Tesis Doctoral engloba 3 objetivos parciales que se abordan en los 4 capítulos de los que consta esta memoria.

El **primer objetivo**, ya mencionado, es sentar las bases del desarrollo futuro de la nueva línea de investigación sobre látex de caucho natural en el Grupo de Elastómeros. Para ello, además de proporcionar información sobre los aspectos generales de los materiales, en el primer capítulo describe detalladamente el **proceso de vulcanizado**, el cual transforma la materia prima inicial en el material entrecruzado con las propiedades deseadas. Se presta una especial atención a la **prevulcanización del látex**, el cual implica la reticulación (vulcanización) de las macromoléculas en el interior de las partículas coloidales que lo integran. Un tercer apartado de este capítulo recoge los problemas identificados por la industria en los artículos de látex de caucho natural y en su actual procesado. Se han detectado dos grupos importantes de problemas: (i) problemas sanitarios – alergias y generación de N-nitrosaminas carcinogénicas- y (ii) problemas de caracterización de los materiales.

En el segundo capítulo de la memoria se describen aspectos característicos de la formulación de referencia empleada industrialmente hoy en día. Comprende 7 apartados en los que se abordan cuestiones como la descripción de la formulación, los materiales empleados, la preparación de las dispersiones y filmes, la cinética de prevulcanización, propiedades mecánicas de los filmes, y el proceso de lavado de las películas.

El tercer capítulo, titulado “Prevulcanizaciones mediante peróxidos orgánicos” desarrolla la consecución del **segundo objetivo parcial** planteado en este trabajo: desarrollar formulaciones de látex sin impacto en la salud de los usuarios de los productos pero que mantengan las excelentes propiedades mecánicas de las actualmente empleadas. La estrategia que se siguió para la

consecución de este objetivo fue solucionar de forma consecutiva primero los problemas sanitarios y posteriormente optimizar los materiales para que mostraran las propiedades mecánicas deseadas.

Los problemas de salud más importantes asociados al látex son la formación de N-nitrosaminas carcinogénicas y la producción de reacciones alérgicas e irritativas de la piel. Es bien conocido que ambas cuestiones están íntimamente relacionadas con el empleo de acelerantes orgánicos que se adicionan junto con el azufre para entrecruzar las macromoléculas durante el proceso de prevulcanización. El primer apartado del capítulo 3 aborda este tema. Para ello se sustituyó la prevulcanización típica, que emplea azufre y acelerantes o donadores de azufre, por una en la que únicamente la reacción de los peróxidos orgánicos induce la reticulación de las macromoléculas presentes en las partículas de caucho dispersas en la fase acuosa. En concreto, se empleó hidroperóxido de tert-butilo, cuya descomposición térmica se inicia por un sistema redox sin aminos y no tóxico: fructosa y hierro (III). Además el sistema presenta otras ventajas que se describirán más detalladamente a lo largo del capítulo. Así, se realizó una completa caracterización de los nuevos filmes (propiedades mecánicas, densidad de entrecruzamiento, morfología, etc.). Además, se estudió la influencia del lavado de los filmes, la temperatura de secado, el tiempo de agitación látex-peróxido y la atmósfera inerte en la eficacia del peróxido.

En una segunda etapa, las deficientes propiedades mecánicas de los filmes libres de N-nitrosaminas y alergias – en comparación con los valores óptimos obtenidos con las formulaciones de referencia - fueron mejoradas mediante la inclusión de coagentes en su formulación. Cabe mencionar que este trabajo es pionero en el empleo de coagentes en la prevulcanización del látex con peróxidos orgánicos.

El **tercer objetivo** del trabajo se aborda en el capítulo 4, y pretende dar respuesta a otro de los grandes problemas que experimentan las empresas del sector: la dificultad para caracterizar de forma cuantitativa y sencilla el látex de caucho natural, su evolución durante el procesado y su producto transformado. Para ello, se han desarrollado una serie de metodologías experimentales basadas en la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para ser aplicadas en la caracterización de los parámetros más importantes del látex de caucho natural. En concreto, se presentan una serie de procedimientos experimentales que por primera vez han sido aplicados a látex elastoméricos y que permiten la completa caracterización del contenido en sólidos del látex, la evolución del material durante el proceso de prevulcanización y postvulcanización, así como la completa descripción de la estructura de las redes elastoméricas (número de entrecruzamientos, su distribución espacial y el contenido de defectos de red elásticamente no activos) generadas durante dichos procesos de transformación. Los procedimientos experimentales descritos en esta tesis



doctoral son susceptibles de ser llevados a cabo en económicos espectrómetros de RMN de bajo campo con un elevado grado de automatización, lo que supone un control más rápido, sencillo, cuantitativo y exhaustivo, tanto de la calidad del producto de partida, como de su transformación durante el procesado del mismo en comparación con los procedimientos actualmente en uso.

Por último, la memoria recoge un resumen de las conclusiones más importantes extraídas de este estudio.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Sierra, I. P., Silva-Calvão, M., Neto, J. A. F. & Alboreca, A. R. Análisis del caucho natural en el mundo. *Spanish journal of rural development* **3**, 57-64 (2012).
- 2 Kole, C. *Technical Crops*. (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- 3 Blackley, D. C. *Polymer Latices: Science and Technology Volume 3: Applications of latices*. (Springer Netherlands, 1997).
- 4 Harper, C. A. & Petrie, E. M. *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. (Wiley, 2003).
- 5 Royo, J. *Manual de Tecnología del Caucho*. 2 edn, (Consorcio Nacional de Industriales del Caucho).
- 6 Torre Morín, F. S. M., I.; Robaina García, J. C. . ALERGIA AL LÁTEX Y DERIVADOS DEL CAUCHO. *BSCP Can Ped* **26** (2002).
- 7 Esmeralda Salazar de Plaza , E. P. H. ALERGIA AL LÁTEX. *Acta Odontológica Venezolana* **39** (2001).
- 8 Deval, R., Ramesh, V., Prasad, G. B. K. S. & Jain, A. Natural rubber latex allergy. *Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology* **74**, 304-310 (2008).
- 9 Torre Morín, F., Sánchez Machín, I. & Robaina García, J. C. Alergia al látex y derivados del caucho. *BSCP Can Ped* **26**, 2-3 (2002).
- 10 Blackley, D. C. *Polymer Latices, Science and technology. Volume 3: Applications of Latices*. 2 edn, (Chapman & Hall, 1997).
- 11 Tangboriboonrat, P. & Lerthittrakul, C. Morphology of natural rubber latex particles prevulcanised by sulphur and peroxide systems. *Colloid and Polymer Science* **280**, 1097-1103 (2002).
- 12 Haque, M., Makuuchi, K., Mitomo, H., Yoshii, F. & Ikeda, K. 333-339 A New Trend in Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with a Low Energy Electron Beam. *Polymer journal* **37** (2005).
- 13 Chirinos, H., Yoshii, F. & Makuuchi, K. Natural rubber latex using gamma rays and electron beam radiation: Crosslinking parameters. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* **60** (2007).
- 14 López Valentín, J. & Brasero Espada, J. Caracterización de látex elastoméricos a través de RMN de bajo campo. (2013).
- 15 Levitt, M. H. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. (John Wiley & Sons, 2001).
- 16 Dikland, H., van Duin, M., Litvinov, V. & De, P. In Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials. *Litvinov, VM, De, PP, Eds*, 207 (2002).
- 17 Saalwächter, K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **51**, 1-35, doi:10.1016/j.pnmrs.2007.01.001 (2007).
- 18 Saalwächter, K., Herrero, B. & López-Manchado, M. A. Chain order and cross-link density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules* **38**, 9650-9660, doi:10.1021/ma051238g (2005).
- 19 Valentín, J. L. *et al.* Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems. *Macromolecules* **43**, 4210-4222, doi:10.1021/ma1003437 (2010).
- 20 Saalwächter, K., Gottlieb, M., Liu, R. & Oppermann, W. Gelation as studied by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules* **40**, 1555-1561, doi:10.1021/ma062776b (2007).





# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN AL LÁTEX DE CAUCHO NATURAL Y SU TECNOLOGÍA**

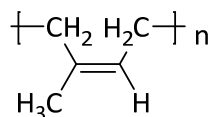


## 1.1. CAUCHO NATURAL

En esta sección se expone una visión global de este material, ya que es el polímero que forma el látex de caucho natural, y se muestra su importancia industrial, estratégica y social.

### 1.1.1. Estructura y propiedades

Se denomina caucho natural al polímero formado por repeticiones de monómeros de isopreno (2 metilbutadieno) con uniones regulares entre el primer y el cuarto carbono (cabeza-cola), con configuración (isomería geométrica) cis. Su estructura química es, por lo tanto, cis 1,4 poliisopreno (Ver ilustración 1).



*Ilustración 1. Estructura del caucho natural*

Las macromoléculas que forman el caucho natural son altamente flexibles. Esta flexibilidad es debida al elevado número de grados de rotación libres que pueden experimentar los enlaces en la cadena polimérica, y por tanto, a las innumerables conformaciones distintas, con poco o sin cambio energético<sup>1</sup>.

El caucho natural es de origen biológico, por lo que sus macromoléculas han sido biosintetizadas mediante reacciones enzimáticas. Estas enzimas, actúan como catalizadores altamente especializados y son capaces de formar cadenas macromoleculares con elevados pesos moleculares<sup>2</sup>, y con configuración esencialmente cis-1,4<sup>3</sup>. Asimismo, este origen biológico, concretamente vegetal y de algunas variedades de hongos; es el responsable de la presencia de proteínas, ácidos grasos, carbohidratos, fosfolípidos, aminoácidos, sales inorgánicas y otros compuestos naturales que dependen de la especie productora del caucho, e intervienen decisivamente en la propiedades finales de este<sup>4</sup>.

Más del 98% del caucho natural que se consume en el mundo, proviene de una sola especie<sup>5</sup>; del árbol *Hevea Brasiliensis* (Müll. Arg.), originario de la cuenca del Amazonas, pero que actualmente se cultiva en todas las regiones tropicales y subtropicales del planeta, no obstante, el 90% de la producción global se concentra en Asia<sup>6</sup> (ver sección 1.1.5).

El caucho natural producido por el *Hevea Brasiliensis* es conocido como “*hevea*” o “*para rubber*”<sup>7</sup>, y posee una amplia distribución bimodal de pesos moleculares, que oscilan en el rango de 100.000 a 1.000.000 Da ( $M_w$ ), dependiendo este valor, así como el de su polidispersidad<sup>8</sup>, de la variedad del clon del que se trate (ver sección 1.1.4.). Su temperatura de transición vítrea se sitúa entre -75 y -72°C<sup>9</sup>, siendo esta ligeramente inferior a su contra tipo sintético: poliisopreno (IR), que posee un valor de entre -70 a -72°C, debido a la presencia en la cadena macromolecular de configuraciones trans y adiciones 1,2 y 1,4<sup>10</sup>.

La gran mayoría de las aplicaciones del caucho natural requiere que este se encuentre vulcanizado, por lo tanto, la reacción más importante del caucho natural es la vulcanización<sup>3</sup> (ver sección 1.3.1). Esta reacción produce un entrecruzamiento de las macromoléculas, que sumado a sus características excepcionales, produce un material altamente elástico con unas propiedades únicas, que aún a día de hoy no han podido ser superadas por los elastómeros sintéticos en multitud de aplicaciones<sup>7</sup>.

El caucho natural tiene una gran reactividad química que hace posible su reticulación por prácticamente cualquier sistema de vulcanización<sup>11</sup>, esto es, azufre/acelantes, peróxidos, azidas, radiación y otros. Asimismo, esta gran reactividad hace posible su modificación química por reacciones de epoxidación, cloración, hidroclicación, injertos y otras, que mejoran o proporcionan nuevas e interesantes propiedades que amplían sus campos de aplicación<sup>1,9</sup>.

El caucho natural es un material amorfo, sin embargo cristaliza en la medida que es sometido a una deformación. Esta cristalización inducida por deformación es debida a la estereoregularidad en su cadena principal<sup>12</sup>, a los diferentes componentes no caucho, a entrelazamientos físicos, y al contenido en gel<sup>13</sup> (fracción entrecruzada)<sup>14</sup> (ver sección 1.2.4.). Esta propiedad le proporciona muy buenas características con respecto a los cauchos sintéticos, como por ejemplo, valores elevados de resistencia, alargamiento a la rotura<sup>9</sup>, y una elevada “*green strength*”<sup>15</sup> (este concepto será adecuadamente introducido en la sección 1.1.5.). Además, particularmente importantes son sus propiedades dinámicas; donde su elevada elasticidad, resiliencia, resistencia a la fatiga, y la eficiente disipación de calor, lo hacen insustituible en numerosas aplicaciones; en especial para neumáticos de gran tamaño<sup>1</sup>.

Otras propiedades significativas son la resistencia al desgarro, impacto, abrasión y al crecimiento de grietas. No obstante, al ser un caucho diénico, tiene baja resistencia al calor y al envejecimiento; ya que es muy sensible a la oxidación y al ozono, por lo que es necesario protegerlo mediante antidegradantes y antioxidantes<sup>1,11</sup>. Asimismo, el caucho natural no tiene

una resistencia satisfactoria a disolventes orgánicos ni a aceites, sin embargo, si tiene una buena resistencia a ácidos y bases<sup>3</sup>.

El caucho natural es apolar, y por lo tanto, soluble en disolventes alifáticos, aromáticos y clorados, pero no se disuelve fácilmente debido a su alto peso molecular<sup>3</sup> y su contenido en gel.

### 1.1.2. Especies productoras

En la naturaleza, existen alrededor de 2500 especies vegetales<sup>14,16,17</sup> y hongos que producen polímeros de isopreno, el cual, es sintetizado y compartimentado en partículas microscópicas dentro del citosol de algunas células de estas plantas y hongos. Sin embargo, no todas estas especies producen poliisoprenos con altos pesos moleculares ni con configuración cis. Se puede decir, en general, que el poliisopreno formado por unidades de isopreno con configuración cis, se conoce como caucho, y el formado con configuración trans, como gutta<sup>18</sup>. Además existen especies que producen una mezcla de ambos isómeros, como por ejemplo el árbol Chicle (*Achras sapota*)<sup>19</sup>, del que algunas compañías continúan produciendo chicles o gomas de mascar. En cuanto a la estructura química de los poliisoprenos cis producidos por diferentes especies de plantas, solo difieren en el número de unidades iniciales trans (de 0 a 3) que siguen al grupo de cabeza 1,1 dimetilalilo<sup>20</sup> (ver sección 1.2.2.).

Los cauchos de alto peso molecular se producen en los látex de alrededor de 300 géneros de angiospermas<sup>21</sup>, y de ellas, solo unas pocas especies han sido objeto de extracción de caucho natural a lo largo de la historia (ver tabla 1). Actualmente, como ya se ha comentado, el *Hevea Brasiliensis*, perteneciente a la familia de las euforbiáceas<sup>22</sup>, es prácticamente la única fuente de caucho natural debido a su alta productividad y a sus excelentes propiedades físicas; aunque existen intentos de producción comercial mediante otras plantas. En zonas templadas del planeta, se está intentando a través del Guayule (*Parthenium argentatum*), un arbusto procedente de zonas semi áridas de México y Los Estados Unidos, y de una especie de diente de león, denominado *Russian dandelion* (*Taraxacum kok-saghyz*)<sup>23</sup> (ver sección 1.1.6.) que, entre otros lugares, se investiga y cultiva en nuestro país<sup>4</sup>.



Especie	Familia	Nombre popular del caucho
<i>Hevea brasiliensis</i>	Euforbiáceas	Para
<i>Parthenium argentatum</i>	Compuestas	Guayule
<i>Manihot glaziovii</i>	Euforbiáceas	Ceara
<i>Castilla elastica</i>	Moráceas	Panama
<i>Ficus elastica</i>	Moráceas	India
<i>Funtumia elastica</i>	Apocináceas	Lagos silk

Tabla 1. Mayores fuentes de caucho natural<sup>9</sup>

Otras especies productoras de caucho natural que han sido objeto de estudio para su potencial producción comercial se muestran en la tabla 2. Asimismo, cabe destacar a dos especies de la familia de las euforbiáceas: *E. Lactiflua* y *E. Characias*, porque tienen origen en los países mediterráneos, a diferencia de la mayoría de las especies de esta familia, que son nativas de África; como lo son la mayor parte de las especies productoras de caucho natural. Concretamente, la especie herbácea *E. Characias*<sup>24</sup> tiene un rendimiento de caucho (peso de unidades cis-1,4 por volumen de látex) del 30%, que puede competir con el del *Hevea Brasiliensis* (44,3%), y aún más con el del Guayule (8%). Sin embargo, el peso molecular de este caucho es muy inferior al de las dos especies anteriores<sup>23</sup>, como sucede con la mayor parte de las especies productoras de caucho natural.



Ilustración 2. Distintas especies productoras de caucho natural<sup>7</sup>

En lo referente a las partículas de caucho producidas por las distintas especies, se ha encontrado que la estructura general es similar en todas ellas, esto es, contienen un núcleo homogéneo de caucho, rodeado de una membrana monocapa. Sin embargo la forma y tamaño de las partículas son diferentes<sup>25</sup>: en el látex producido por el *Hevea Brasiliensis*, las partículas

tienen forma predominantemente esférica, al igual que por ejemplo, las encontradas en *Ficus carica* y *ficus benghalensis*. No obstante, en las partículas de caucho del hevea se pueden distinguir tres tipos de tamaño: grandes (diámetro= 0,4 -0,75  $\mu\text{m}$ ), medianas (0,25-0,35  $\mu\text{m}$ ) y pequeñas (0,08-0,2  $\mu\text{m}$ ); mientras que en las dos especies anteriores solo dos: grandes y pequeñas<sup>26</sup>.

Las proteínas presentes en las partículas de caucho varían enormemente de una especie productora a otra, así como su cantidad. Por ejemplo, en *E. Lactiflua* se estima una cantidad de 4.8%, mientras que el Guayule desciende a menos del 0.1%. En el látex del Hevea Brasiliensis existen más de 200 proteínas distintas, siendo esta especie la que genera unas partículas de caucho mas complejas<sup>25</sup>, y la única que hasta el momento produce alergias, ya que virtualmente cualquier proteína es potencialmente alergénica<sup>27</sup>, por consiguiente cualquier otro tipo de caucho natural diferente al del hevea brasiliensis utilizado durante suficiente tiempo, sensibilizará a la población y causará reacciones alérgicas. (Ver sección 1.5.1.).

Para finalizar, hay que destacar a dos especies: *Palaquium gutta* y *Manilkara bidentata*; que producen poliisoprenos con configuración trans de alto peso molecular<sup>18</sup>: Gutapercha y Balata, respectivamente<sup>28</sup>. Estos materiales son duros, resistentes y flexibles, pero inelásticos. Las características especiales de estos polímeros son debidas al empaquetamiento compacto de sus macromoléculas. La balata es usada para fabricar pelotas de golf<sup>29</sup>, y la gutapercha, para relleno intradental en endodoncias<sup>30</sup>, entre otras aplicaciones.

<b>Especie</b>	<b>Familia</b>	<b>Nombre común</b>
<i>Pycnanthemum incanum</i> (L.) Michx.b	Labiadas	Menta de montaña
<i>Lamium galeobdolon</i> (L.)	Labiadas	Ortiga amarilla
<i>Monarda fistulosa</i> L.	Labiadas	Bergamota salvaje
<i>Vernonia fasciculata</i> Michx.	Asteráceas	Tallo de hierro
<i>Symphoricarpos orbiculatus</i> Moench	Caprifoliáceas	Bayas de coral
<i>Melissa officinalis</i> L.	Labiadas	Melisa o Toronjil
<i>Lonicera tatarica</i> L.	Caprifoliáceas	Madreselva tatarian
<i>Silphium integrifolium</i> Michx.	Asteráceas	Colofonia de la maleza
<i>Helianthus hirsutus</i> Raf.	Asteráceas	Girasol hirsuta
<i>Cirsium vulgare</i> (Sav.) Ten.	Asteráceas	Cardo negro
<i>Cacalia atriplicifolia</i> L.b	Asteráceas	Plátano pálido indio
<i>Euphorbia glyptosperma</i> Ehgelm.	Euforbiáceas	Eufórbia de cresta
<i>Monarda didyma</i> L.	Labiadas	Bergamota Silvestre
<i>Solidago altissima</i> L.	Asteráceas	Vara de oro
<i>Cirsium discolor</i> (Muhl.) Spreng.	Asteráceas	Cardo borriquero
<i>Solidago graminifolia</i> (L.) Salisb.	Asteráceas	Vara de oro
<i>Gnaphalium obtusifolium</i> L.	Asteráceas	Bálsamo blanco
<i>Silphium terebinthinaceum</i> Jacq.	Asteráceas	Muelle de las praderas
<i>Elymus canadensis</i> L."	Gramíneas	Centeno salvaje de Canadá
<i>Solidago rigida</i> L.b	Asteráceas	Vara de oro dura
<i>Euphorbia corollata</i> L.	Euforbiáceas	Tártago
<i>Helianthus grosseserratus</i> Martens	Asteráceas	Girasol diente de sierra
<i>Campsis radicans</i> (L.) Seem. ex Bur.	Bignoniáceas	Trompeta trepadora
<i>Chenopodium album</i> L.	Chenopodiáceas	Cenizo
<i>Monarda punctata</i> L.	Labiadas	Menta de caballo
<i>Nepeta Cataria</i> L.	Labiadas	Menta de gatos
<i>Teucrium canadense</i> L.b	Labiadas	Camedrio canadiense
<i>Phalaris canariensis</i> L.c	Gramíneas	Alpiste canario
<i>Asclepias syriaca</i> L.	ASC	Algodocillo
<i>Artemisia abrotanum</i> L.	Asteráceas	Abrótano macho
<i>Campanula americana</i> L.b	Campanuleáceas	Campilla Americana
<i>Verbena urticifolia</i> L.	Verbenáceas	Verbena blanca
<i>Phyla lanceolata</i> (Michx.) Greene Ehrend. and Polatsch.	Verbenáceas	Fruta de la rana

Tabla 2. Especies anteriormente seleccionadas como fuentes prometedoras de caucho natural según sus características botánicas y su rendimiento de caucho<sup>31</sup>

### 1.1.3. Breve Historia

Pocas materias primas han contribuido tanto y tan decisivamente a la historia moderna como el caucho natural. Desde el descubrimiento de la vulcanización por Charles Goodyear en 1839, el consumo de este inigualable y estratégico material se disparó, gracias, sobre todo, a su aplicación en la fabricación de neumáticos, así como del inicio de la industria de la automoción, y no ha dejado de crecer en todo el mundo desde entonces.

Este fascinante material, ha modificado fronteras, creado imperios y bañado de sangre regiones enteras del planeta; sin olvidar, por supuesto, la gran aportación que el caucho ha hecho y sigue haciendo a la sociedad. Asimismo, una especial mención merecen las figuras

históricas que por su talento y perseverancia han contribuido a los avances en este material, protagonizado junto con otras, esta apasionante historia.

Se tiene constancia de su uso desde hace más de 3500 años<sup>32</sup>, pero fue a partir del siglo XIX cuando su uso se popularizó y fue protagonista por derecho propio en la historia contemporánea de la humanidad. Durante las dos guerras mundiales, el caucho natural fue indispensable y tuvo un papel principal en el desarrollo de los conflictos, así como en las regiones productoras, donde ya anteriormente se había producido la llamada “fiebre del caucho”, principalmente en la Amazonía y en el Congo, donde se produjeron verdaderas masacres y atrocidades hacia la población indígena, causando innumerables muertes.

El caucho natural se obtiene principalmente del llamado árbol “*Hevea brasiliensis*”. Este árbol es originario del Amazonas, pero el imperio británico consiguió establecer plantaciones en el sudeste asiático, de donde se obtiene la mayoría de la producción actualmente.

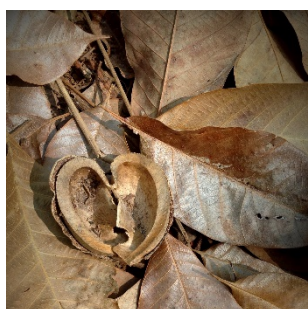
#### 1.1.4. Cultivo

Como ya se ha indicado, actualmente la práctica totalidad del caucho natural comercial se obtiene del *Hevea Brasiliensis*. Este árbol es la planta más recientemente domesticada de entre los cultivos importantes, y aunque crece silvestre en el bosque, para la producción de caucho se planta como monocultivo<sup>4</sup>. En estos cultivos, el árbol alcanza una altura de 20 a 30 metros y tiene un tronco recto y cilíndrico de entre 30 a 60 cm. Las condiciones más favorables para los cultivos de *Hevea Brasiliensis* se establecen en zonas tropicales y subtropicales del planeta, preferiblemente, entre 10°N y 10°S<sup>33</sup>, aunque existen cultivos en latitudes superiores, como en China, Centroamérica o el sur de Brasil. Las temperaturas y la humedad que requieren estas plantaciones son elevadas; entre 25 y 28°C, no debiéndose alcanzar temperaturas inferiores a 18, ni superiores a 34°C en ninguna época del año<sup>34</sup>; así como no descender del 80% de humedad atmosférica. Las precipitaciones anuales convenientes deben ser superiores a 1800 o 2000 mm y estar equitativamente distribuidas a lo largo del año, con alrededor de 125 a 150 días lluviosos<sup>9</sup>. En cuanto a la altitud, la idoneidad se sitúa por debajo de 200 m<sup>35</sup>, no obstante se cultiva con éxito en regiones por encima de los 600 m<sup>36</sup>. Los suelos necesitan ser limosos, profundos, con un buen drenaje, y con un valor de pH en torno a 4.5-6.0<sup>9</sup>. Para protegerlos de la erosión se utiliza una cubierta vegetal, normalmente una leguminosa (*Centrosema pubescens*) por ser los cultivos más exitosos, que además mantiene la fertilidad del suelo por fijar el nitrógeno atmosférico<sup>36</sup>.



*Ilustración 3. Plantación de Hevea brasiliensis*

La propagación se realiza actualmente a través un método vegetativo, denominado injerto de yemas, que produce árboles exactamente iguales a sus predecesores, esto es, clones. El método consiste en utilizar un injerto obtenido de una rama joven del árbol elegido para reproducir, sacando una sección rectangular de la zona que rodea a una yema foliar. A continuación, se inserta bajo la corteza del árbol patrón a través de un corte en forma de T, de modo que permanezca protegido y aprisionado. Cuando brotan las yemas injertadas, se corta la parte superior del patrón para permitirles ser la rama dominante.



Aunque este sistema es el más utilizado, la reproducción del Hevea también es posible a través de semillas, pero su eficacia disminuye significativamente al poco tiempo después de madurar.

Los árboles propagados a través del método vegetativo tienen

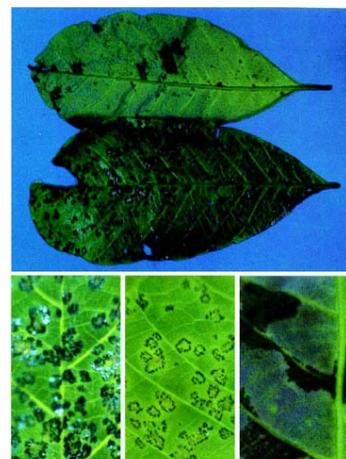
el problema de que solo una pequeña

*Ilustración 4. Semilla de hevea Brasiliensis*

todos clones cultivados proceden de muestra de semillas, por lo tanto,

carecen de diversidad genética. Este historial genético uniforme, hace al Hevea brasiliensis muy susceptible a patógenos cuando se planta como monocultivo<sup>4</sup>.

La mayor amenaza la constituye la enfermedad del mal sudamericano de las hojas, SALB, de sus siglas en inglés: “South American Leaf Blight”; causada por el hongo *Microcyclus ulei*<sup>37</sup>. Esta patología es endémica en el área amazónica, y se encuentra ampliamente distribuida en América Central y del Sur, donde ha constituido y constituye un serio problema en las plantaciones. No obstante, el riesgo de introducción accidental del hongo en las grandes zonas de producción es real<sup>37</sup>, y dado que la industria del caucho natural es un componente muy importante del sector agrícola y de la economía de los países productores de caucho en Asia y el



*Ilustración 5. Hojas de Hevea Brasiliensis con SALB.*

Pacífico, las consecuencias podrían ser catastróficas<sup>16,37</sup>. Por este motivo, se toman estrictas medidas fitosanitarias y de control de plagas, así como en cooperación regional, para proteger a estas zonas y gestionar adecuadamente las consecuencias potenciales del establecimiento y propagación del SALB<sup>38</sup>.

Los daños que produce esta enfermedad se concentran principalmente en las hojas, por lo que se afecta directamente a la actividad fotosintética del árbol, lo cual repercute irremediablemente, aún con el uso intensivo de fungicidas, en la producción de látex; que se puede ver afectada entre un 20 y un 75%<sup>39</sup>. Además, existen otras muchas patologías y plagas que afectan al *Hevea brasiliensis*, como el TPD de sus siglas en inglés “*Tapping panel dryness syndrome*” que produce una reducción, o en el caso más extremo, el cese total de flujo de látex, debido a un desorden fisiológico en el tejido de la corteza<sup>40</sup>.

La protección o inmunización de los árboles de *Hevea brasiliensis* contra estas y otras patologías, así como la mejora en la producción de caucho, se logra incorporando nuevas variedades genéticas<sup>41</sup>. Cada clon generado tiene sus propias características de tolerancia a enfermedades, rendimiento, crecimiento, adaptación climatológica, etc. Por lo que se elige cada variedad clonal, dependiendo de las necesidades y condiciones de cada región o plantación.

El tiempo necesario para la explotación de la plantación desde su cultivo es de 5 a 7 años<sup>9</sup>, a partir de ahí, la plantación se explota durante aproximadamente 30 años, generando un látex de alta calidad<sup>42</sup>. Después de este periodo, se produce un descenso notable en la producción de látex, que ocasiona una caída en la rentabilidad de plantación y hace aconsejable reemplazar los viejos árboles por otros nuevos. En el pasado, los árboles talados se quemaban para ahumar el caucho, o eran utilizados como combustible para locomotoras. Actualmente, cada vez más explotaciones los usan como madera para la fabricación de muebles y otros enseres<sup>43</sup>.

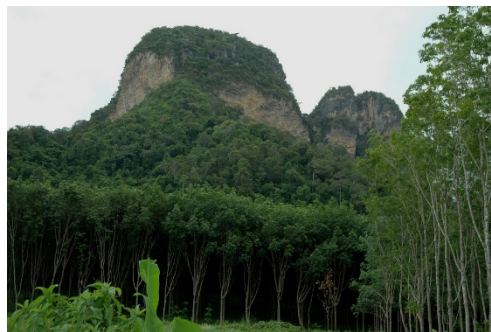


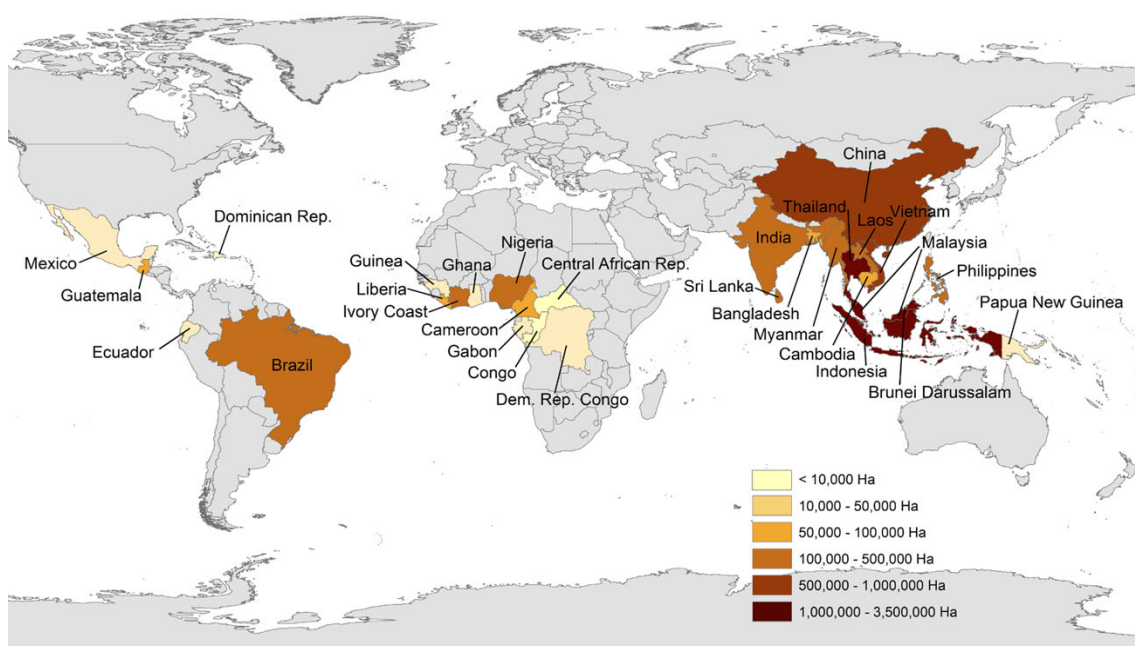
Ilustración 6. Plantación de *Heveas brasiliensis* en acantilados de macizo kárstico

La densidad típica de las plantaciones oscila entre 450 a 500 árboles por hectárea<sup>9</sup>, por consiguiente, estos cultivos forman tupidos bosques que son sumideros de CO<sub>2</sub> altamente efectivos para luchar contra el efecto invernadero<sup>44</sup>, ya que existe más carbono en el área forestal del planeta que en toda la atmósfera<sup>6</sup>. También se reforestan cuencas y subcuencas



hidrográficas y pueden ser un cultivo de desarrollo alternativo en áreas donde se producen cultivos ilícitos<sup>45,46</sup>.

Las plantaciones de caucho natural encuentran las condiciones adecuadas en relativamente pocas regiones del planeta, como se pone de manifiesto en el hecho de que solamente 32 países<sup>47</sup> poseen plantaciones. Existen tres grandes áreas productivas: Sudeste asiático junto con China, India y Sri Lanka; África tropical, y América Central y del Sur. Europa y Norteamérica no producen, y Oceanía solamente a través de Papúa Nueva Guinea. Como ya se ha indicado, más del 90% de la producción mundial proviene de Asia, concentrándose en el sudeste asiático el 75%. Los principales países productores son: Indonesia, Tailandia y Malasia;

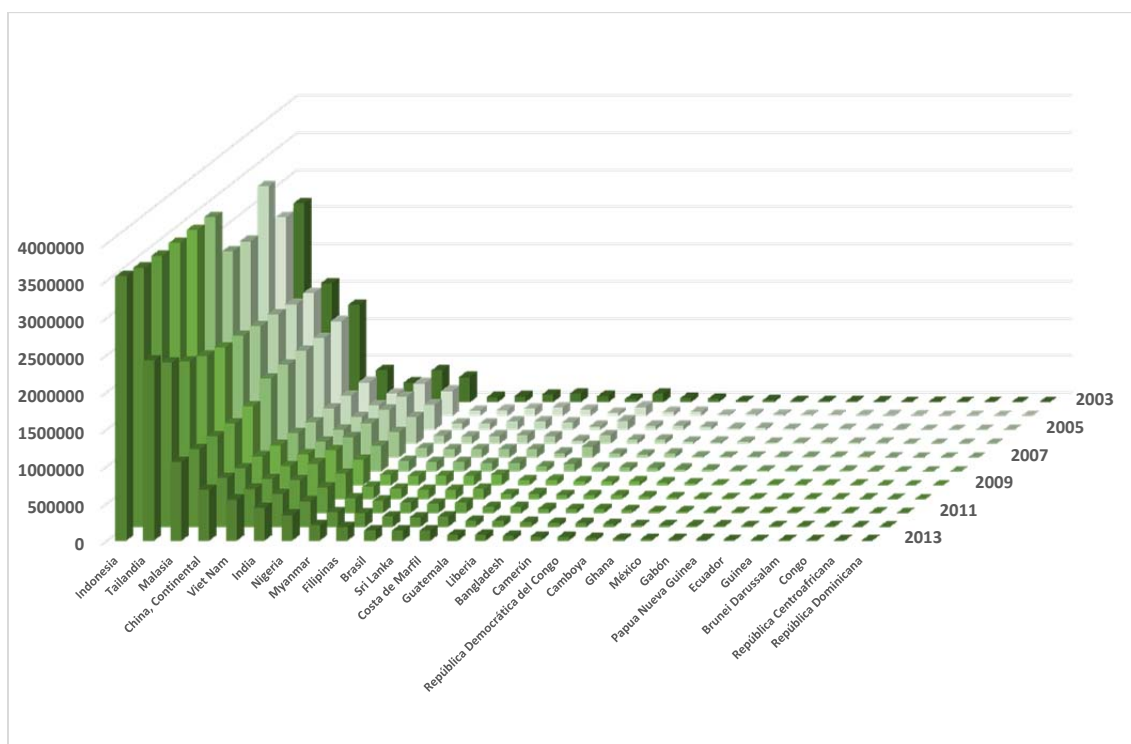


seguidos de países

*Ilustración 7. Mapa de países productores<sup>48</sup>*

como China e India, que han aumentado considerablemente su cultivo en las últimas dos décadas. Vietnam y Myanmar, han tenido el crecimiento más espectacular, duplicando y triplicando, respectivamente, el área dedicada al cultivo en la última década. En América Central y del Sur ha aumentado la producción un 250% desde los años 80, aun así, solamente representa algo más del 3% en el panorama mundial, por lo que su producción continúa siendo minoritaria comparada con Asia o incluso con el continente africano; sin embargo, se espera que esta cantidad aumente, ya que se están haciendo esfuerzos para introducir nuevas plantaciones que desplacen a otros cultivos<sup>46</sup>, como el café en Colombia<sup>41</sup>. En África se

establecieron nuevas plantaciones a principios de la década de los 80 en países como Liberia y el antiguo Congo (actual República Democrática del Congo)<sup>36</sup>, alcanzando a día de hoy más del 5% de la producción global, pero con un área dedicada al cultivo del 7%, por lo que se espera una mayor relevancia en la producción global a medida que las plantaciones maduren. Cabe mencionar a Nigeria, que aporta la mitad de la cosecha africana; a México, que con sus más de 2500 Kg/Ha tiene un rendimiento de sus plantaciones muy superior a la media mundial: 1126 Kg/Ha, así como a grandes países productores como Indonesia o Malasia, con alrededor de 800 Kg/Ha<sup>6</sup>.



Gráfica 1. Hectáreas cosechadas de caucho natural por países productores entre 2003 y 2013<sup>6</sup>

El cultivo del *Hevea Brasiliensis* supone una enorme actividad agroindustrial en las zonas tropicales productivas del planeta, que a su vez suelen ser países en desarrollo. En estas regiones, la cadena de producción y su proceso de transformación, generan empleo rural productivo y construyen capital social<sup>45</sup>; ya que, aunque muchas de las grandes compañías poseen sus propias plantaciones, la mayoría de la producción proviene de pequeños productores (fincas de un tamaño inferior a dos hectáreas)<sup>49</sup>, alcanzando cifras muy elevadas en países como Malasia (93%), Tailandia (90%), India (89%) o Indonesia (85%)<sup>50</sup>. Además al ser un cultivo de explotación permanente, se genera empleo de forma continua, a diferencia de otros cultivos transitorios, proporcionando ingresos constantes a lo largo del año<sup>45</sup>. Sin



embargo, el impacto de este cultivo en los pequeños agricultores, aún no está claro. Experiencias en Yunnan (China) y el noreste de Tailandia muestran claramente que la producción de caucho de los pequeños agricultores es una propuesta viable y eficaz para salir de la pobreza en hogares y comunidades. Por el contrario, en países como Laos, Camboya y Myanmar, muchos agricultores están luchando para mantener sus tierras y bosques frente a las crecientes presiones de los inversores y de las instituciones del gobierno para imponer acuerdos de concesión<sup>51</sup>. No



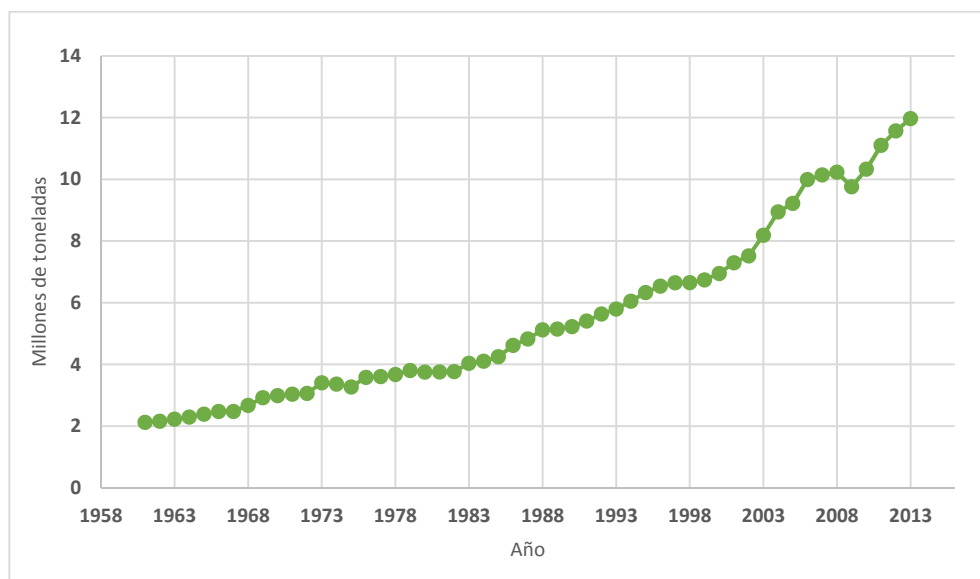
*Ilustración 8. Agricultor malayo recojiendo látex*  
obstante, existen iniciativas voluntarias como “SNR-i” (*Sustainable Natural Rubber Initiative*)<sup>52</sup> y otras, que colaboran con la industria para desarrollar una economía global sostenible del caucho natural, y para que se distribuyan los beneficios entre todos participantes de la cadena de producción. Su objetivo último, es promover y demostrar el origen sostenible del caucho natural.

#### 1.1.5. Importancia geo-estratégica y sostenibilidad

El caucho es tan poderoso que ha cambiado el mundo<sup>53</sup>. En la mayoría de sus aplicaciones, no existe otro material como alternativa, que no sea otro caucho<sup>9</sup>. De forma análoga, en el caso del natural, y pese a los grandes esfuerzos para conseguir una alternativa sintética, no existe sustituto en multitud de aplicaciones<sup>7</sup>. Por esta razón, es el caucho más importante e industrialmente vital; contribuyendo a casi la mitad de la producción mundial de elastómeros<sup>54</sup>. Asimismo, el caucho natural es uno de los polímeros naturales más importantes, ya que es un material estratégico usado en más de 40.000 productos<sup>55</sup>, incluyendo más de 400 dispositivos médicos<sup>56</sup>, que ha creado una industria multimillonaria y ha afectado a la vida de la mayoría de las personas de este planeta<sup>57</sup>.

Exceptuando la segunda guerra mundial, la crisis del petróleo de los setenta y la reciente crisis económica global de 2008, la producción de caucho natural ha experimentado un crecimiento continuo desde sus primeros usos. La demanda global de caucho natural ha aumentado considerablemente en los últimos años debido a la fuerte demanda de China e India<sup>58</sup>, que han pasado de productores a grandes consumidores, con un gran mercado

potencial. La Unión Europea, principalmente Francia y Alemania, Los Estados Unidos y Japón son los principales clientes de la producción mundial.<sup>49</sup>



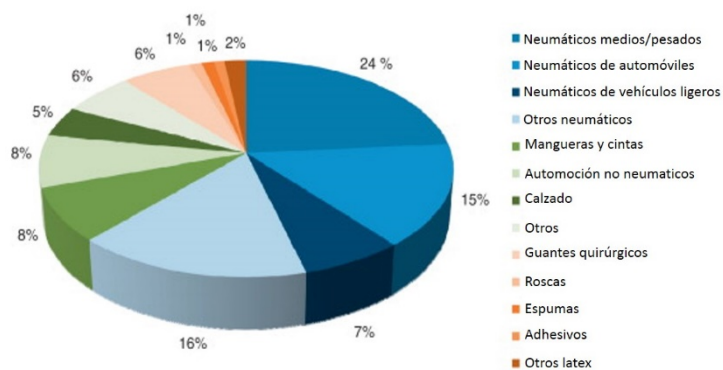
Gráfica 2. Evolución en la producción de caucho natural desde 1960<sup>6</sup>.

El consumo de caucho sintético hasta la segunda guerra mundial era prácticamente inexistente, ya que fue durante el conflicto cuando se desarrollaron la mayoría de los polímeros sintéticos actuales. La proporción de caucho natural con respecto al sintético fue disminuyendo desde prácticamente el 100% en 1940, al 30% en 1978. Sin embargo esa tendencia se fue invirtiendo, hasta llegar a un 40% en la actualidad<sup>9,55</sup>. Este aumento se atribuye a la fabricación de neumáticos radiales<sup>59</sup> en los principales países consumidores, ya que un gran porcentaje de la producción de caucho natural (70%)<sup>60</sup> se destina a la fabricación de neumáticos para automóviles, por lo que su demanda estará íntimamente relacionada con el incremento en el número de vehículos<sup>7</sup>. Además, el incremento en el precio relativo de los cauchos sintéticos comparado con el del natural, causado por aumentos considerables en el precio del crudo, también ha contribuido a este aumento, haciendo de la producción del caucho natural una operación viable para una demanda insaciable<sup>58</sup>.

La gran contribución que el caucho natural ha ejercido, tanto en la vida cotidiana, como en el desarrollo tecnológico, se debe a sus inigualables propiedades; que aún a día de hoy, no han podido ser superadas por los cauchos sintéticos en innumerables aplicaciones técnicas<sup>7</sup>. Una de las propiedades más importantes es su alta “*Green strength*”, que es la resistencia a la deformación y a la fractura de los cauchos “*crudos*”, esto es, antes de sufrir el proceso de la vulcanización. Una apropiada “*Green strength*” es muy apreciada para la producción de

neumáticos porque los cauchos no fluyen, y mantienen las dimensiones antes de su introducción en los moldes, sin producir desgarros durante la expansión que ocurre en el moldeo<sup>15</sup>. Otras propiedades que hacen al caucho natural idóneo para la fabricación de neumáticos son su excepcional adherencia (pegajosidad) y su alta elasticidad y resistencia<sup>9</sup>.

A parte de la fabricación de neumáticos, muchas industrias como la militar, de transporte, médica o farmacéutica, dependen del caucho natural para la fabricación de sus productos<sup>55</sup>, ya que es el único elastómero no sintético con un amplio uso<sup>61</sup>. Entre sus aplicaciones más importantes, se ubican los productos de látex para aplicaciones médicas<sup>28</sup>, donde es irremplazable en numerosos artículos; como por ejemplo en guantes quirúrgicos o condones, debido a que su bajo módulo a bajas elongaciones (100%), produce un ajuste anatómico idóneo, además de sus extraordinarias propiedades barrera y elásticas. Actualmente, Entre el 7 y el 11% <sup>62,63</sup> de la producción de caucho natural se destina a látex concentrado para la fabricación de: guantes, globos, catéteres, tetinas, vendas, condones, juguetes, hilos elásticos, trajes de buceo, gomas, gorros de baño, cintas adhesivas, cintas aislantes, cementos, etc. Es de esperar que esta cifra aumente, ya que las reacciones o modificaciones químicas en condiciones respetuosas con el medio ambiente, como lo son en látex de caucho natural, están en creciente interés<sup>7</sup>.



Gráfica 3. Aplicaciones del caucho natural

El caucho natural es una de las materias primas más importantes del mundo, con una gran importancia económica, social, industrial, medioambiental, e indispensable en la sociedad contemporánea actual. Asimismo, es previsible que siga siéndolo en el futuro, ya que contribuye al desarrollo sostenible. La sostenibilidad, según la comisión mundial de

medioambiente y desarrollo de 1987 (*Brundtland commission*)<sup>64</sup>, se define como: “*desarrollo que satisface las necesidades del presente sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades*”; por lo tanto, el caucho natural reúne todos los requisitos para ser una materia prima sostenible, ya que como se ha visto en esta memoria, es una fuente renovable, repuebla áreas forestales, captura CO<sub>2</sub>, genera empleo, consume considerablemente menos energía en su producción que los cauchos sintéticos (tabla 4), y genera O<sub>2</sub> y madera<sup>65</sup> como subproductos.

<b>Caucho</b>	<b>Consumo de energía (GJ/Tm)</b>
Natural (NR)	16
Policloropreno (CR)	120
Estireno-butadieno (SBR)	130
Polibutadieno (BR)	108
EPDM	142
Poliuretano (PU)	174
Caucho butílico (IIR)	174
Polipropileno (PP)	110

*Tabla 3. Consumo de energía requerida para la manufactura de distintos cauchos “crudos”<sup>66</sup>*

El desarrollo sostenible del caucho natural es además un gran valor para científicos, tecnólogos, empresarios y agricultores<sup>7</sup>. Sin embargo, su desarrollo se ve amenazado por varios factores:

- Uniformidad genética.
- Monopolio de producción en países tropicales.
- Alergias.
- Reciclaje.

No obstante, la demanda global de caucho continúa aumentando, y debido a que los cauchos sintéticos, y prácticamente todos los plásticos, proceden del petróleo; el caucho natural por su naturaleza inherentemente respetuosa con el medio ambiente, está llamado a reemplazarlos y a ocupar paulatinamente cada vez más cuota del mercado mundial de caucho<sup>55,67,66</sup>.

## 1.2. LÁTEX DE CAUCHO NATURAL

### 1.2.1. Definición

La palabra látex es originaria de la entrada del latín: *latex (laticis)*, y se usaba para designar cualquier líquido o fluido<sup>68</sup>. Fue en las primeras décadas del siglo XIX, cuando los botánicos de la época usaron el término para denotar ciertos jugos de plantas de aspecto lechoso. Posteriormente, los tecnólogos del caucho utilizaron la palabra látex para referirse específicamente a jugos de plantas de apariencia lechosa, de los cuales, podía obtenerse caucho. Este significado perduró en el mundo científico y tecnológico durante al menos un siglo<sup>69</sup>.

En ciencia y tecnología de polímeros, la palabra látex es usada para denotar una dispersión coloidal estable de una sustancia polimérica en un medio acuoso. Cuando la sustancia polimérica se encuentra dispersa en un medio no acuoso se denomina látex no acuoso.

Los látex acuosos pueden ser clasificados de diversas formas:

- *origen de procedencia*
- *naturaleza física del polímero disperso*
- *naturaleza química del polímero disperso*
- *la polaridad y la carga eléctrica que une la superficie de las partículas*

Los látex son inevitablemente un sistema heterogéneo que comprende al menos dos fases, el medio de dispersión y la fase dispersa. Los tamaños de partícula del látex pueden variar ampliamente. El límite inferior está en torno a 10 nanómetros y el límite superior en alrededor de 5 micras. El límite inferior establece la distinción entre látex de polímeros como dispersiones coloidales, por un lado, y las soluciones de entidades moleculares de alto peso molecular, por otro. El límite superior es tal que excluye dispersiones que contienen partículas de polímero que tienden a sedimentar rápidamente<sup>69</sup>.

El látex de caucho natural es un látex acuoso con unas características y propiedades únicas que se describen a continuación en las secciones siguientes.

### 1.2.2. Biosíntesis o Biogénesis

La biosíntesis de caucho natural en las plantas es un proceso bioquímico fascinante que se desarrolló en los albores de las dicotiledóneas. Actualmente, todas las especies productoras de caucho siguen esencialmente la misma vía de síntesis, esto es, a través de monómeros de isopentilo, que después de complejas reacciones enzimáticas, generan polímeros de isoprenoides de alto peso molecular<sup>70</sup>.

Los poliisoprenoides representan una clase típica de biopolímeros producidos por organismos vivos, que muestran unas características y estructuras únicas. El caucho natural es un ejemplo de poliisoprenoides y uno de los biopolímeros más utilizados, junto con la celulosa, la lignina y el almidón. Microbiólogos, bioquímicos y genetistas moleculares han estudiado ampliamente su estructura, biosíntesis y degradación desde finales del siglo XIX, realizando grandes esfuerzos para mejorar su producción<sup>19</sup>. No obstante, y pese a la importancia del caucho natural, su biosíntesis no está totalmente esclarecida<sup>27</sup>, por lo que su síntesis se debería tratar como biogénesis.

En el *Hevea brasiliensis* el caucho es sintetizado en la superficie de partículas activas dispersas en el látex, el cual constituye el citoplasma de unas células altamente especializadas denominadas laticíferos<sup>71,72</sup>. Estas células existen en más de 20 familias de plantas de varios órdenes de angiospermas no relacionados, y están definidas por su anatomía característica y su distinto citoplasma, conocido como látex<sup>73</sup>. Por lo tanto, el látex de caucho natural es el citoplasma vivo en el que las partículas de caucho, las sustancias no caucho, y otros componentes celulares se encuentran dispersas en la fase acuosa del citosol<sup>21</sup>.

El mecanismo simplificado de la biosíntesis de caucho natural en el *Hevea brasiliensis*, se puede dividir en dos partes<sup>74</sup>. La primera consiste en la formación de los monómeros: pirofosfato de isopentilo (IPP) y su isómero, pirofosfato de dimetil alílico- (DMAPP) (Ilustración 12). El primero procede fundamentalmente de la ruta del Mevalonato, y el segundo de la isomerización de este, a través de la *DMAPP isomerasa*<sup>70</sup>. La segunda parte es la polimerización; esta se produce dentro de la biomembrana monocapa que existe entre las partículas de caucho no polares y el medio acuoso. La reacción está catalizada por la enzima *caucho transferasa*, una *cis-fenil-transferasa* que es parte integral de esta membrana monocapa. Esta enzima necesita un pirofosfato alílico (APP) para iniciar la molécula de caucho, pirofosfato de isopentilo (IPP), para continuar el crecimiento de la cadena, y cationes divalentes como  $Mg^{2+}$  o  $Mn^{2+}$ , como cofactores<sup>75</sup>. Asimismo, aunque prácticamente todo el caucho es sintetizado a través de unidades de isopreno derivadas del IPP, también se necesitan

difosfatos alílicos (APP), tales como difosfato de farnesilo (FPP), como cosustratos<sup>76</sup>. Esta es la razón por la que aparecen unidades trans al final de las cadenas de caucho natural, que derivan del iniciador original APP y del FPP<sup>70</sup>.

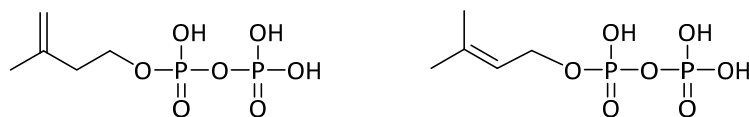


Ilustración 9. Pirofosfato de isopentilo (IPP) y pirofosfato dimetil alílico<sup>75</sup>

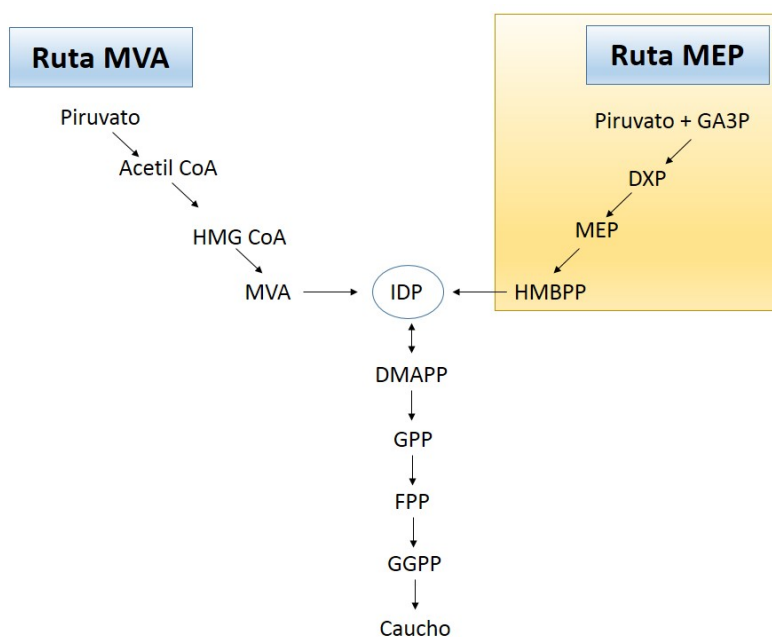


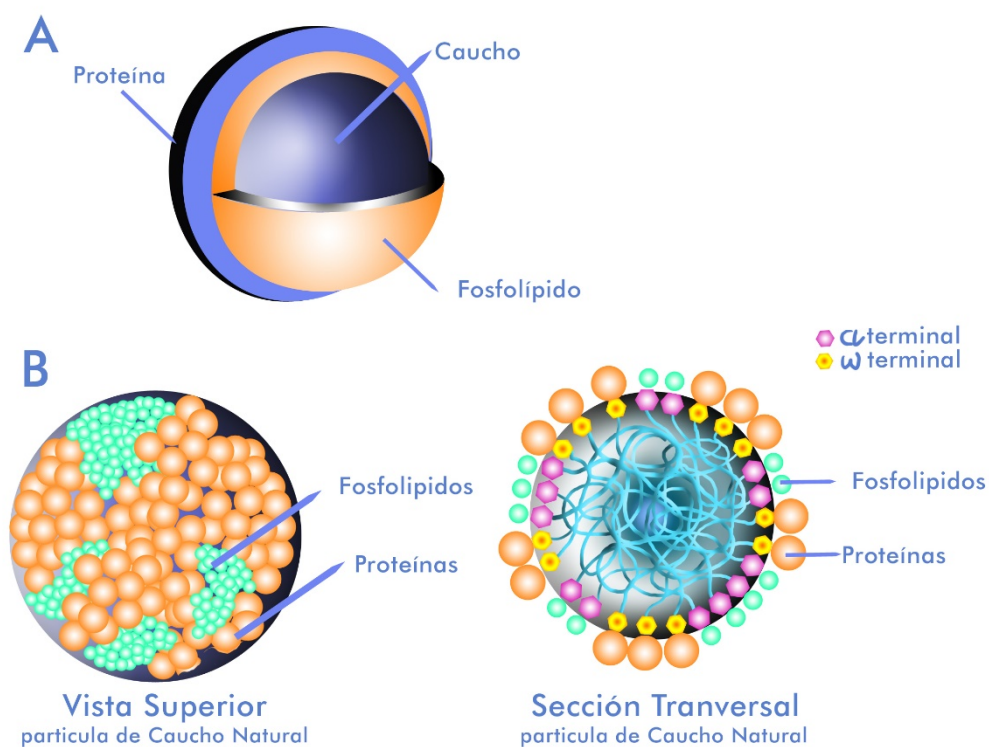
Ilustración 10. Ruta de síntesis del caucho natural<sup>77</sup>

La función biológica de los poliisoprenos se desconoce, aunque se han propuesto varias sugerencias. La más extendida, en el caso del *Hevea brasiliensis*, es que se trata de un sistema defensivo que proporciona una protección contra infecciones si la corteza del árbol se daña. No obstante, un argumento en contra, es que la película de látex seco que se forma es susceptible de soportar una amplia variedad de microorganismos. Otra hipótesis, sugiere que los poliisoprenos son una fuente de nutrientes, sin embargo no hay evidencias, y además los mecanismos bioquímicos para la obtención de la energía almacenada son poco frecuentes. También existen otras teorías, como que son un producto de desecho, o que los látex son provisiones de agua de reserva<sup>69</sup>.

### 1.2.3. Estructura y composición

El látex de caucho natural es una suspensión coloidal acuosa, en la que el caucho, en forma de partículas esféricas con un diámetro medio inferior a una micra, se mantiene disperso de manera relativamente estable en la fase acuosa continua.

La estabilidad de la suspensión se logra al estar cada partícula de caucho rodeada de una capa de sustancias naturales surfactantes, dado que el caucho es hidrófobo, y por lo tanto, inmisible con el agua. Las moléculas de estos surfactantes naturales constan, como es lógico, de una parte hidrófoba y por lo tanto afín al caucho y, de una parte hidrófila que, por su afinidad con el agua, retiene sobre la superficie de las partículas una o varias capas de moléculas de agua, denominada agua de solvatación. Este agua de solvatación impide que, en el caso de un eventual choque



ue entre dos partículas de caucho, puedan ponerse en contacto directo y coalescer, es decir, fusionarse en una sola partícula de mayor tamaño<sup>11</sup>.

Las partículas están cargadas negativamente, por lo que la repulsión electrostática entre partículas del mismo signo contribuye a disminuir la probabilidad de una aproximación suficiente para dar lugar a la coalescencia. Como consecuencia de estas fuerzas y de la



agitación térmica, las partículas de caucho del látex están dotadas de un movimiento browniano.

En el látex del *Hevea brasiliensis* además de las partículas de caucho, existen otras dos partículas especializadas: Lutoides y partículas Frey-Wyssling, que también son de los componentes más importantes, e igualmente responsables de las propiedades únicas de este caucho natural<sup>21</sup>.

En la tabla 5, se muestran los valores de la composición del látex “fresco” de caucho natural.

<i>Contenido Total de Sólidos</i>	4 1.5%
<i>Contenido de Caucho Seco</i>	3 6.0%
<i>Aminoácidos y Bases nitrogenadas</i>	0 .30%
<i>Lípidos Neutros</i>	1 .0%
<i>Proteínas</i>	1 .60%
<i>Fosfolípidos</i>	0 .60%
<i>Carbohidratos</i>	1 .5%
<i>Sales (de K, P y Mg)</i>	0 .50%
<i>Agua</i>	5 8.5%

*Tabla 4. Composición media del látex "fresco"*

Asimismo, en el látex fresco, las partículas de caucho tienen una distribución de tamaño bimodal: grandes y pequeñas. Las diferencias no solo están en el tamaño, sino también, en la distribución de peso molecular, en la estructura molecular y en las proteínas presentes en su superficie<sup>78</sup>. Hev b 1 y Hev b 3 son las dos principales proteínas localizadas en la superficie de las partículas de caucho. Hev b 1 se encuentra principalmente en las grandes partículas de

caucho (en general por encima de 0,4  $\mu\text{m}$  de diámetro), mientras que Hev b 3 es más abundante en las partículas de caucho más pequeñas<sup>27</sup>.

#### 1.2.4. Recolección, estabilización y conservación del látex

Los laticíferos en el *Hevea brasiliensis* se unen entre sí formando una red tridimensional de vasos especializados, estos se encuentran adyacentes al floema (tejido conductor encargado del transporte de nutrientes), y atraviesan el árbol entero dispuestos en capas concéntricas desde la corteza hasta el interior<sup>78</sup>. Para obtener el látex, es necesario seccionar estos canales por los que se encuentra circulando. El método consiste en practicar un corte diagonal en ángulo hacia abajo en la corteza del árbol, que secciona dichos canales, y debido a la alta presión de turgencia dentro de los laticíferos se expulsa el látex; que contiene entre un 30 a un 50% de cis-1,4-poli-isopreno<sup>72</sup>. Esta cantidad de caucho seco (DRC) depende de muchos factores, como de la variedad clonal de que se trate, así como de si el árbol ha sido sangrado con anterioridad o no. En el primer sangrado se produce el mayor porcentaje de caucho en el látex, y a medida que se realizan sangrados regulares, este porcentaje disminuye gradualmente hasta estabilizarse. No obstante, el contenido de caucho no debe ser inferior a un 25 %, ya que este porcentaje es inapropiado para el proceso de concentración<sup>79</sup>.

La secreción del látex dura unas horas, hasta que por una coagulación espontánea se obtura la incisión. El corte, que tiene una extensión de un tercio o de la mitad de la circunferencia del tronco, ha de ser renovado para volver a repetir el proceso, esta operación suele practicarse en días alternos. La cantidad obtenida en cada incisión depende de muchos factores; como variedad clonal, terreno, climatología, edad del árbol, etc. No obstante, se suele obtener una cantidad comprendida entre 30 y 100 ml de látex<sup>11,80</sup>.

El látex que fluye de la incisión se recoge en unas tazas adecuadamente dispuestas; conteniendo una pequeña cantidad de un agente conservante con acción germicida (Fig.1). Se suele utilizar amoníaco, formaldehído, o incluso sulfuros de tiuram (TMTD). El motivo de utilizar un estabilizante o conservante es para contrarrestar la tendencia, antes mencionada, de coagular espontáneamente. El tiempo requerido para dicha coagulación, depende de la temperatura ambiente y de la estabilidad coloidal del látex, pero el resultado siempre es el mismo: el látex se separa en coágulos de caucho y en una fase acuosa.



Ilustración 11. Recolección de látex

Existen dos teorías para explicar el fenómeno de la coagulación espontánea. La primera postula que el proceso es una consecuencia de la bajada del pH por la interacción de microorganismos con varios constituyentes no caucho del látex. La segunda atribuye el efecto a la liberación de aniones de ácidos grasos procedentes de la hidrólisis de varias sustancias lipídicas presentes en el látex. Estos aniones se absorben en la superficie de las partículas de caucho y posiblemente desplazan a las proteínas e interactúan con iones de metales divalentes, como calcio y magnesio, presentes inicialmente en el látex, o que han sido liberados de complejos por acción de las enzimas, produciendo finalmente la coagulación.

La coagulación espontánea, no debe confundirse con la putrefacción. Esta última ocurre de manera posterior en el tiempo y con desarrollo de malos olores. La putrefacción es consecuencia de una degradación bacteriana que sufre la capa proteica, que rodea a cada partícula de caucho, responsable de la estabilidad de la dispersión.

El amoníaco cumple perfectamente la misión de evitar la coagulación y la putrefacción del látex. Aunque existen otros conservantes como por ejemplo el formaldehído, que es un excelente bactericida; o el sulfito sódico, usado también como anticoagulante en las tazas de recolección del látex, sin embargo sólo el hidróxido potásico es la única alternativa práctica al uso del amoníaco. Esta base es adecuada debido a que es un eficiente bactericida, dada su alta alcalinidad, y por la misma razón, estabiliza coloidalmente al látex.

Hay que hacer una distinción entre preservación a corto y a largo plazo. La segunda implica la preservación durante el período de envío, transporte y almacenaje en el país consumidor. La primera hace referencia simplemente a la preservación por un tiempo suficiente para asegurarse de que el látex permanece en condiciones líquidas durante algunas horas o días, antes de ser procesado en las distintas formas de caucho seco, ya que normalmente a las 3 o 4 horas después de haber efectuado las incisiones, el látex se retira de las tazas y se lleva al centro de procesamiento, por lo que para este tipo de preservación se utilizan los llamados anticoagulantes<sup>2,81</sup>.

Por último, comentar que una pequeña proporción del caucho presenta reticulación, incluso en el látex ubicado dentro de los canales laticíferos. La concentración de este microgel

varía desde el 7 al 30% e influye en la viscosidad del caucho seco. No hay que confundir esta reticulación con el contenido en gel del caucho crudo cuando se ha almacenado durante algún tiempo, este último es mucho mayor, y es conocido como macrogel<sup>9</sup>.

#### 1.2.5. Concentración del látex

Como se indicó en la tabla 5, el látex que se obtiene en la recolección de los árboles de Hevea, contiene aproximadamente entre un 30-40% de caucho, siendo la media de aproximadamente un 33%. Esta concentración es inadecuada para los procesos de transformación, y por otro lado, no sería rentable transportar hasta los puntos de manufactura alrededor de un 70% de agua. Además, un látex concentrado tiende a ser más uniforme respecto a la calidad que los látex frescos de los que se parte, mitigando las diferencias entre las distintas partidas de látex. Por ello, la primera operación consiste en concentrar el látex hasta un mínimo del 60%. Asimismo, hay que destacar, que cantidades significativas de compuestos no caucho, como las proteínas, son eliminados durante el proceso<sup>60</sup>.

Los procedimientos de concentración a escala industrial son los siguientes:

- Centrifugación
- Flotación o cremado
- Evaporación
- Electrodecantación

La centrifugación es el método más importante de los utilizados actualmente. Cerca del 90% del látex concentrado se obtiene por esta vía. El 10% restante del látex de caucho natural usado industrialmente procede a partes iguales de la concentración por cremado y evaporación. La electrodecantación prácticamente no se utiliza.

En la centrifugación, como su nombre indica, se somete al látex a una centrifugación, en la cual el látex gira a una velocidad aproximada de 7000 r.p.m. y experimenta una fuerza centrífuga de aproximadamente 8000 G. El caucho, con una densidad menor que el agua, se acumula en las zonas próximas al eje de rotación, mientras que el agua tiende a acumularse en la periferia. Mediante centrifugaciones adecuadas, se obtienen dos fracciones: una menos

densa con un contenido en caucho del 60-62%, el látex centrifugado comercial, y otra con un contenido del orden de 5%; denominada caucho skin. Esta última fracción del látex tiene un tamaño de partícula menor<sup>63</sup>, y se coagula con grandes cantidades de ácido sulfúrico para producir un caucho de calidad inferior que se vende a precios más bajos<sup>2,81,82</sup>.

Para el cremado se utiliza un agente de cremado, como alginato amónico, que provoca la separación del látex en dos fracciones. En la evaporación, se añade agua y tensoactivos al látex fresco, y se le aplica temperatura hasta conseguir la concentración deseada<sup>60</sup>. En este último método se consigue un tamaño medio de partícula menor, ya que las fracciones de mayor tamaño son eliminadas en los otros métodos, sobre todo en la centrifugación. Además, la cantidad de sustancias no caucho, es mayor por la misma razón<sup>11,83</sup>.

#### 1.2.6. Parámetros y propiedades físico-químicas

Los látex concentrados de caucho natural son unos materiales altamente estandarizados. Durante años, acuerdos internacionales han dado como resultado los límites aceptables para sus propiedades básicas. Estos acuerdos están recogidos en las especificaciones publicadas por la Organización para la Estandarización Internacional (ISO, *Internacional Standards Organisation*), muchas de las cuales están basadas en las viejas especificaciones británicas o americanas.

Las principales propiedades son las siguientes<sup>11,69</sup>:

- Contenido en caucho seco (DRC, Dry Rubber Content).

Se define como el porcentaje de masa de látex coagulada bajo condiciones específicas de desestabilización coloidal, esto es, el contenido fraccional de caucho seco. Este parámetro es muy importante porque permite formular correctamente el sistema de vulcanización, ya que hay que conocer exactamente el porcentaje de caucho presente en el látex. Asimismo, afecta a la eficiencia en la preparación del látex concentrado<sup>79</sup>.

El método de medida se determina según la norma UNE 53532 (ISO 126), y consiste en una primera etapa de dilución y posterior desestabilización coloidal basada en la adición al látex (a lo largo de 5 minutos), de una disolución de ácido acético. Posteriormente se calienta en un baño de vapor durante 15-30 minutos. El caucho coagulado obtenido, es lavado con agua hasta que desaparece cualquier resto de ácido. A continuación, la lámina de caucho coagulado se prensa para eliminar todo el

agua que contenga. Posteriormente se enjuaga con agua durante un intervalo de tiempo que varía entre 5 minutos y 2 horas dependiendo si el látex estaba preservado con amoníaco o hidróxido potásico, respectivamente. Tras esta operación, el sólido es secado a 70°C. Finalmente se enfría y se pesa. Esta operación de secado-enfriado-pesado se repite hasta que la masa perdida tras 30 minutos de secado es menor que 5 mg. Este procedimiento debe realizarse por triplicado. Es importante tener en cuenta que este método, inevitablemente, y a pesar de los múltiples pasos a seguir, proporciona un valor ligeramente superior al contenido real de caucho, porque una porción de sustancias no caucho co-precipita con el caucho durante la desestabilización coloidal. Sin embargo, el contenido en caucho seco es una mejor aproximación al contenido real de caucho que el contenido en sólidos totales, porque este último incluye todas las sustancias no volátiles.

- Contenido en sólidos totales. (TSC, *Total Solid Content*).

Es el residuo que queda después de evaporar el agua. Según la norma española UNE 53531 (ISO 124), se determina secando hasta peso constante una muestra de 2,0 gramos de látex. Parte de los sólidos que quedan en el residuo no son caucho; incluso existe la posibilidad de una alteración fraudulenta del látex por adición de otros compuestos para aumentar el contenido en sólidos totales. Por ello, en las especificaciones se establecen límites al contenido en otros componentes sólidos distintos al caucho, que se determinan por diferencia entre el TSC y DRC.

- Alcalinidad.

Indica el contenido en amoníaco o hidróxido potásico del látex. Se determina según la norma UNE 53532 (ISO 125) por valoración potenciométrica hasta pH 6,0 o con rojo de metilo como indicador.

- Estabilidad mecánica (MST, *Mechanical Stability Test*).

Se define como el tiempo en segundos hasta que se aprecian los primeros síntomas de floculación en una muestra de látex sometida a una agitación mecánica. Para la agitación se utiliza un aparato provisto de un rotor terminado en un disco que gira a  $14.000 \pm 200$  r.p.m., en condiciones exactamente normalizadas.

Este parámetro mide la estabilidad coloidal del látex concentrado, por lo cual, un valor bajo de “MST”, implica que el látex es inestable, y por tanto puede coagular o flocular fácilmente cuando es sometido a agitación durante el procesado. El requisito mínimo para látex concentrado, según la norma ISO 2004, es de 650 segundos.

Para conseguir una máxima estabilidad mecánica, hay que tener las partículas lo más pequeñas posibles, alta densidad de carga en la superficie de las partículas y baja concentración de iones en el seno de la fase acuosa. Esto es debido a que el espesor de la capa de agua de solvatación es una función de la densidad de carga en la superficie de cada partícula, y de la concentración de iones en el seno de la fase acuosa; por lo tanto, cuanto mayor es la carga iónica de la fase acuosa, más delgada es la capa de agua de solvatación y menor es la estabilidad de las partículas<sup>84</sup>.

Hay que comentar, además, que el valor de “MST” de un látex concentrado recién preparado, normalmente es bajo, pero aumenta gradualmente con el tiempo de almacenamiento en un plazo de un mes. Este aumento se ha atribuido a la liberación de ácidos grasos procedentes de la hidrólisis de lípidos, que mejoran la estabilidad coloidal del látex<sup>79</sup>.

- Contenido en coágulos.

Se determina según la norma UNE 53610 (ISO 706) por filtración de una muestra de 200 gramos de látex a través de una malla de acero inoxidable de 180 micras de apertura.

- Contenido en cobre y manganeso.

Los contenidos en cobre y manganeso se determinan según las normas UNE 53636 y 53637 (ISO 1654 y 1655) respectivamente. Estas normas especifican que la determinación debe efectuarse colorimétricamente.

- Contenido en sedimentos.

Este ensayo se determina por centrifugación de una muestra de látex, a continuación se decanta y se lavan los coágulos. Después se secan hasta peso constante.

El contenido en sedimentos no suele realizarse. Las especificaciones están recogidas en la norma UNE 53627 (ISO 2005).

- Número de hidróxido potásico.

Es el número de gramos de KOH equivalente a los aniones presentes como sales de amonio en una cantidad de látex que contiene 100 gramos de sólidos totales.

Conocer el valor del número de KOH es importante porque se relaciona con la degradación de la capa proteica originalmente existente en las partículas del látex, a la cual debe el látex su estabilidad. Por consiguiente, este número es un índice de la calidad del látex<sup>85</sup>.

Este ensayo valora todos los radicales ácidos presentes, tanto los ácidos grasos inferiores, que tienen un efecto desestabilizante, como los superiores que, en su forma de sales, actúan como estabilizantes.

Las especificaciones para este ensayo están recogidas en la norma UNE 53534 (ISO 127), la cual dictamina que la determinación se realice por valoración potenciométrica.

- Número de ácidos grasos volátiles. (VFA Number, *Volatile Fatty Acid Number*)

El número de ácidos grasos volátiles se define como el número de gramos de hidróxido potásico equivalente a los aniones presentes como sales de ácidos grasos volátiles en una cantidad de látex que contiene 100 gramos de sólidos totales.

Al igual que el ensayo anterior, se pretende medir la degradación de la capa proteica, es decir, la calidad del látex. La diferencia radica en que por este ensayo solo se determinan los ácidos grasos volátiles, como por ejemplo: ácido fórmico, acético, y propiónico. Estos ácidos son formados por los microorganismos al metabolizar los carbohidratos presentes en el látex, de ahí que la concentración de estos aniones sea una indicación de la actividad de dichos microorganismos. Por ello es recomendable sustituir el ensayo anterior del número de KOH, por este otro, mucho más indicativo de la calidad real del látex.



Para realizar este ensayo, se coagula una muestra de látex, se acidifica el suero; a continuación, los ácidos grasos volátiles se destilan con vapor de agua y se valoran con hidróxido bórico. La norma que recoge este ensayo es UNE 53635 (ISO 506).

Aparte de estas propiedades o ensayos especificados, existen otros muchos que, aunque no estén especificados, son importantes. Algunos de ellos son los siguientes:

- Viscosidad.

La medida de la viscosidad no está incluida en las especificaciones, probablemente, su aplicación es más frecuente a las mezclas de látex que al látex como materia prima.

El látex es un líquido tixotrópico, esto es, su viscosidad no es constante sino que disminuye con la velocidad a la que se agita; por ello, al mencionar el valor de la viscosidad es necesario consignar las condiciones en que se ha medido. La norma internacional ISO 1652 prescribe el viscosímetro *Brookfield, modelo LV*, a una velocidad de 60 rpm. Los resultados se expresan en mPa.s.

- Tamaño de partícula.

El tamaño de partícula no juega un gran papel en la mayoría de los procesos tecnológicos, con la excepción de las operaciones de impregnación.

Las partículas en el látex de caucho natural son polidispersas y tienen un amplio rango de diámetros, desde 0,01 a 5 micras. El tamaño medio está considerado usualmente de entre 0,25 a 0,8 micras, dependiendo del método utilizado para calcular la media. La mayoría de las partículas en látex son menores de 0,5 micras pero mucha de la masa de caucho reside en partículas mayores de 0,6 micras.

- Conductividad.

El látex de caucho natural tiene conductividad eléctrica debido a las sales disueltas de la fase acuosa. Los valores de conductividad de muchos látex

centrifugados están en el rango de 3,0 a 5,0 mS medida a 25°C, pero existen muchos látex centrifugados que exhiben valores mucho mayores.

Los látex mal conservados tienen tendencia a tener altas conductividades, pero la variación en la conductividad de los látex que están bien conservados es demasiado alta como para permitir a los valores de conductividad sustituir a las medidas de número de KOH o al de ácidos grasos volátiles.

#### 1.2.7. Tipos comerciales

Los grados de uso general del látex de caucho natural concentrado están sujetos a los requerimientos de estandarización internacionales. Estos se han desarrollado durante muchos años en determinados países y el establecimiento de los mismos indica el entendimiento alcanzado sobre las características que son necesarias para obtener un látex de caucho natural concentrado de buena calidad. Los más comunes se indican a continuación<sup>2,11</sup>:

##### Alto contenido en amoníaco. (HA, *High ammonia*)

Este látex contiene amoníaco en una proporción de al menos 0,6% referido a la masa total de látex. Puede estar estabilizado sólo con amoníaco o también con formaldehído.

Este grado de uso general encuentra aplicación en una amplia gama de productos, que incluye artículos fabricados por inmersión, filamentos extruidos, espumas, adhesivos, alfombras, etc.

El contenido en amoníaco de este tipo de látex origina un fuerte olor en los ambientes industriales, además de interferir en algunos procesos de fabricación.

##### Bajo contenido en amoníaco (LA, *Low ammonia*)

En este tipo de látex, la estabilización se logra mediante la combinación de una proporción más baja en amoníaco, que no supera el 29% de la masa total, y un segundo agente conservante. Ejemplos de estos conservantes son: pentaclorofenol, dialquilditiocarbamatos de zinc, aminofenol, ácido bórico, sulfuros de tetraalquiltiuram, etc.

Estos látex han adquirido una importancia considerable debido a los problemas que origina el amoníaco en los ambientes industriales.

##### Doble centrifugado

Es un látex concentrado altamente purificado en el que las partículas de caucho han sido reducidas considerablemente.

Los filmes preparados con este tipo de látex exhiben buena claridad, bajo contenido de absorción de agua y altas propiedades dieléctricas. Además normalmente son muy estables y tienen buenas propiedades de almacenamiento.

Estos látex encuentran su aplicación en artículos fabricados por inmersión con destinos quirúrgicos o farmacéuticos.

#### Látex de alto contenido en sólidos

Se preparan por centrifugación, y es una alternativa a los látex cremados y evaporados. Se procesa de manera similar al látex centrifugado (contenido en sólidos de 60%) pero el secado es más rápido. Se utiliza principalmente en la producción de filamentos de látex. El contenido en sólidos de estos látex oscila entre el 65 y el 67%.

### **1.3. VULCANIZACIÓN**

La característica principal de los elastómeros y por ende de los látex elastoméricos son sus propiedades elásticas. Estas propiedades elásticas son obtenidas durante el proceso de vulcanización, el cual se detalla en las subsecciones siguientes.

#### **1.3.1. Proceso de vulcanización**

El proceso de vulcanización en materiales elastoméricos permite transformar un material relativamente plástico, en uno altamente elástico<sup>11</sup>, debido a la creación de uniones entre las distintas cadenas poliméricas (Ilustración 16). Estas uniones impiden el deslizamiento de las cadenas cuando el material es sometido a un esfuerzo, permitiendo recuperar su forma original cuando este cesa<sup>3,86</sup>.

El fenómeno de la vulcanización fue descubierto en 1839 por Charles Goodyear, como ya se ha comentado (ver sección 1.1.3). Además, encontró el agente vulcanizante por excelencia: el azufre. Aún a día de hoy, después de 176 años, continua siendo empleado en la inmensa mayoría de las vulcanizaciones técnicas<sup>2</sup>.

El proceso de vulcanización puede realizarse, además de con azufre, mediante muchas otras sustancias, esto es, peróxidos, azidas, isocianatos, y otras<sup>87</sup>. Además, se puede vulcanizar con radiación; aunque salvo para la vulcanización continua de perfiles por microondas, apenas se utiliza por los problemas inherentes asociados.

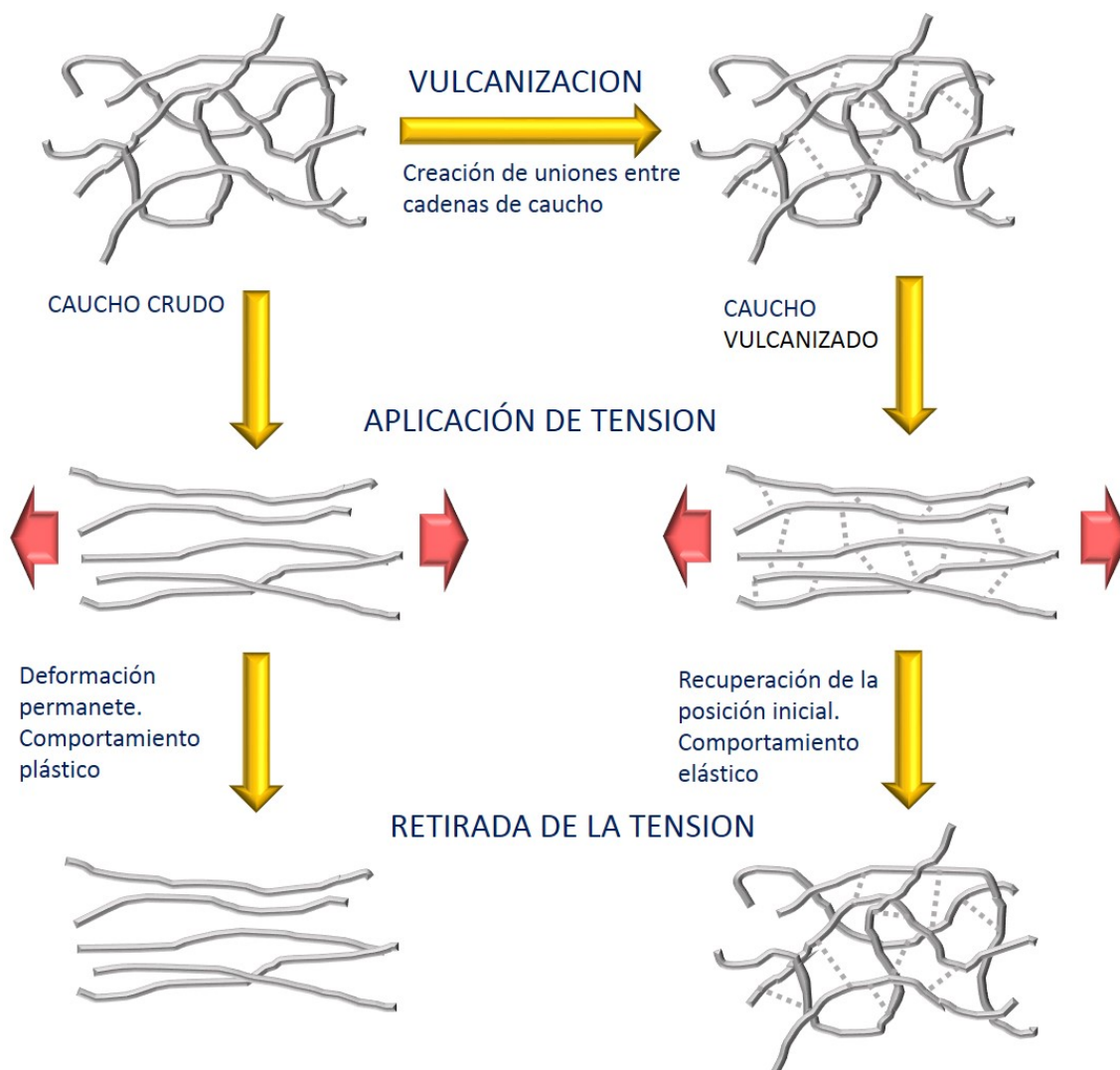


Ilustración 12. Proceso de vulcanización<sup>86</sup>. Transformación de un material plástico (caucho crudo), a un material de elevada elasticidad (caucho vulcanizado).

#### 1.3.1.1. Azufre y acelerantes

El éxito del azufre como agente vulcanizante o entrecruzante durante tanto tiempo puede ser atribuido a diversas razones<sup>2</sup>: bajo costo, fácil disponibilidad, vulcanizaciones rápidas, mínimas interferencias con otros ingredientes de la mezcla, y excelentes propiedades de los

vulcanizados. No menos importante, es la versatilidad para variar la velocidad de vulcanización y las propiedades finales de los vulcanizados por cambios en el tipo y proporción de acelerantes, que normalmente se utilizan en combinación con el azufre.

Los acelerantes son sustancias, que añadidas en cantidades pequeñas, aumentan considerablemente la velocidad de la reacción de vulcanización<sup>3</sup>. Son necesarios porque la reacción entre el caucho y el azufre, sin ningún otro aditivo, es muy lenta. Sin el uso de estos compuestos, el tiempo de vulcanización a escala industrial sería inadmisible actualmente. Por ello, estos compuestos tienen una enorme importancia.

Es importante destacar que el efecto favorable de los acelerantes no se limita a este acortamiento del tiempo de vulcanización. Además, permiten reducir de manera considerable la cantidad de azufre empleado, ya que muchos de ellos son donadores de azufre, por lo que se evitan eflorescencias de azufre no reaccionado, se mejora el envejecimiento de los vulcanizados y se obtienen artículos con mejores propiedades mecánicas<sup>11</sup>.

Hasta principios del siglo XX, los acelerantes eran productos inorgánicos, principalmente óxidos metálicos. Desde la introducción de la anilina por Oenslager en 1906, han sido sustituidos por productos orgánicos, disponiéndose actualmente de casi un centenar de productos químicamente distintos, además de las numerosas variedades comerciales de cada uno de ellos. Asimismo, al tratar de acelerantes hay que mencionar la sinergia<sup>88</sup>, un fenómeno que se manifiesta con singular intensidad, en el cual, la combinación de dos o más acelerantes es más activa y efectiva, que cualquiera de ellos por separado.

De las muchas clasificaciones propuestas para los acelerantes, la más general es la basada en la velocidad de vulcanización<sup>11</sup>. De esta forma, se pueden agrupar en: lentos, medios, rápidos y ultra-rápidos. De forma análoga, funcionalmente, los acelerantes se clasifican como primarios o secundarios. Los primeros suelen proporcionar un retraso considerable en el tiempo de inducción o "*scorch*" (ver capítulo 2) y producen curados rápidos o medios, proporcionando buenos módulos. Los acelerantes secundarios se suelen emplear para aumentar las velocidades de curado<sup>10</sup>.

#### • ACELERANTES LENTOS.

Los representantes típicos de este tipo son las guanidinas, por ejemplo: difenilguanidina (DGP), o diorto-tolilguanidina, entre otros. Hoy en día estos acelerantes son poco utilizados como acelerantes únicos, aunque sí se emplean como secundarios.

- ACELERANTES MEDIOS.

Los acelerantes medios están constituidos por el 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y sus derivados. Estos acelerantes tienen el inconveniente de comunicar sabor amargo y mal olor a los artículos vulcanizados con ellos.

- ACELERANTES RÁPIDOS.

En este grupo se encuentran los sulfuros de tiuram (TMTM, TMTD, TETD, DPTT, etc.). Con frecuencia son excesivamente precoces para ser utilizados como acelerante único o principal, salvo que se utilicen para la vulcanizar mezclas de látex.

Los disulfuros y tetrasulfuros de tiuram pueden utilizarse también como agentes vulcanizantes, en ausencia de azufre, porque contienen átomos de azufre que donan al medio de reacción durante el proceso de vulcanización.

- ACELERANTES ULTRA-RÁPIDOS

Aquí nos encontramos con los ditio-carbamatos y xantatos, cuya utilización, a causa de su gran precocidad, está generalmente limitada a mezclas de látex o a disoluciones autovulcanizantes.

En la vulcanización mediante azufre y acelerantes hay que distinguir entre tres tipos<sup>2</sup> según sea la relación entre el azufre y los acelerantes. La primera se denomina vulcanización convencional, en la que se utiliza una relación no superior a 0,5, entre los acelerantes y el azufre, produciéndose casi fundamentalmente enlaces polisulfídicos entre las cadenas de caucho. El segundo tipo es la vulcanización eficiente, que es en esencia la contraria a la anterior. La relación acelerante/azufre varía entre 3 y 15, por lo tanto, se forman abundantes enlaces monosulfídicos. El último tipo es la llamada vulcanización semi-eficiente, cuyas características son intermedias entre las dos anteriores.

Si la cantidad de azufre utilizada es elevada, más de 30 ppcc (partes por cien de caucho), se obtiene un producto llamado ebonita. Este material es duro e inelástico, y fue patentado por el hermano de Charles Goodyear; Nelson Goodyear<sup>3,89</sup>.

Para que los acelerantes sean plenamente efectivos, es habitual emplearlos en combinación con activadores tales como óxido de zinc y ácido esteárico<sup>11</sup>. La dosis empleada para el óxido de zinc es de 4 a 5 ppcc, respecto al ácido esteárico la dosis normal es de 1 a 2 ppcc.

El mecanismo de la reacción de vulcanización entre el azufre y todos los demás ingredientes con el caucho natural, no está totalmente clarificado, existiendo todavía cierta controversia<sup>90</sup>. No obstante, el mecanismo generalmente aceptado consiste en un primer paso en el que se forma un agente sulfurante activo, procedente de las interacciones entre el azufre, los acelerantes y los activadores, por efecto de la temperatura. A continuación se produce la reacción entre este agente sulfurante y las cadenas de caucho, en las cuales se abstrae un hidrógeno alílico de la macromolécula de poliisopreno y se forma un puente de átomos de azufre entre las distintas cadenas, dando lugar a la formación de los entrecruzamientos. La cantidad de átomos de azufre en estos puentes sulfuro, dependerá, como se ha visto, de la relación entre el azufre y los acelerantes, pudiéndose formar puentes mono, di y polisulfuro. La longitud de estos puentes sulfuro tiene grandes repercusiones en las propiedades finales del material<sup>9</sup>.

#### **1.3.1.2. Peróxidos**

La vulcanización con peróxidos fue introducida por Ostrosmislenskii<sup>91</sup>, quien vulcanizó caucho natural con peróxido de benzoílo. A partir de ese momento se han utilizado peróxidos orgánicos de todo tipo para vulcanizar cualquier variedad de caucho, en especial aquellos que carecen de grupos capaces de reaccionar con el azufre, tales como EPM o siliconas.

Los peróxidos orgánicos se escinden a elevada temperatura dando lugar a la formación de dos radicales libres<sup>92</sup>, que reaccionan con las cadenas de caucho sustrayendo de ellas átomos de hidrógeno y transfiriendo así a los átomos de carbono el carácter de radical. Estos radicales son muy inestables y reactivos, y al aproximarse dos carbonos con carácter radical de cadenas vecinas se neutralizan recíprocamente, estableciéndose entre ellos un enlace químico, que actúa como puente de reticulación. El enlace directo formado, carbono-carbono es más estable térmicamente que los puentes de azufre que se forman con la vulcanización mediante azufre y acelerantes.

El parámetro más significativo para elegir un peróxido, es el tiempo de vida media, que se define como el tiempo necesario para la descomposición térmica de la mitad de la cantidad del peróxido a una temperatura dada.

La vulcanización con peróxidos tienen ventajas potenciales respecto a la vulcanización con azufre aparte de la estabilidad térmica de sus vulcanizados. Al no usarse azufre no se producen eflorescencias y, como tampoco se usa el óxido de zinc como activador se gana en

transparencia de los vulcanizados. También se evita la formación N-nitrosaminas, y las alergias producidas por los acelerantes.

Los peróxidos, aparte de ser considerablemente más caros que los sistemas de vulcanización convencionales a base de azufre y acelerantes, también presentan diversos inconvenientes<sup>2,11</sup>. Las propiedades mecánicas de los vulcanizados obtenidos son inferiores a las de los vulcanizados por azufre, como la resistencia a la tracción o desgarro y, en especial en lo que se refiere a fatiga dinámica. Por otra parte, como el oxígeno es un aceptor de radicales más activo que el propio caucho, si la mezcla está en contacto con el aire, los radicales producidos por descomposición del peróxido en la superficie del artículo se combinarán preferentemente con el oxígeno del aire y no darán lugar a una vulcanización, es decir, el artículo estará bien vulcanizado en su interior pero crudo y pegajoso superficialmente. Además, este tipo de vulcanización tiene bajas velocidades de curado.

### **1.3.2. Prevulcanización del látex**

La prevulcanización es, en esencia, un proceso en el cual se entrecruzan las macromoléculas de caucho dentro de las partículas que forman la fase interna del látex. Esta reacción se produce sin destruir la estabilidad coloidal de este, por lo tanto, se vulcaniza el caucho en estado de látex. La extensión o alcance del entrecruzamiento desde la superficie de la partícula hacia su interior, depende de las condiciones de reacción y del sistema de vulcanización utilizado. En este método de vulcanización se consigue un considerable ahorro de energía a escala industrial, ya que se utilizan temperaturas inferiores a los métodos ordinarios.

Para realizar una prevulcanización hay que añadir al látex, un correcto sistema de vulcanización, y todos los ingredientes (antioxidantes, surfactantes, estabilizantes, etc.) que la formulación elegida exija<sup>93</sup>. De forma general se puede decir que la mezcla de látex, esto es, el látex y todos los ingredientes, necesita ser calentada para que progrese la reacción de prevulcanización. De la temperatura y del tiempo dependerá el grado de vulcanización alcanzado<sup>94</sup>.

Durante este proceso, las partículas formadas por los ingredientes, que han sido debidamente añadidos al látex, migran desde la fase acuosa hasta las partículas de caucho, atravesando la membrana de fosfolípidos y proteínas que rodea a cada partícula, para finalmente reaccionar con las macromoléculas de caucho, y dar lugar a los entrecruzamientos.



Se obtiene así, el denominado látex prevulcanizado, entendiéndose por este término, un látex químicamente modificado (vulcanizado) que al secarse da lugar a filmes o películas vulcanizadas<sup>2</sup>.

En apariencia, los látex de caucho natural prevulcanizados son muy similares a los que no han sufrido vulcanización. El entrecruzamiento de las partículas de caucho ocurre en cada partícula individual e independientemente, sin interacción con otras partículas, y sin alterar de forma significativa el estado de la dispersión. La fluidez original del látex sin prevulcanizar se mantiene porque las partículas en el látex prevulcanizado siguen teniendo esencialmente la misma forma, tamaño, y distribución de tamaños. Además las partículas de caucho siguen experimentando un movimiento browniano similar.

La formulación de las mezclas de látex depende del uso que se vaya a hacer con el látex prevulcanizado, es decir, al artículo o producto que se vaya a fabricar con él, teniendo en cuenta que la formulación es uno de los mayores factores que afectan al aspecto y a las propiedades del producto final<sup>95</sup>.

El empleo de látex prevulcanizado como materia prima para la fabricación de artículos de caucho ofrece ventajas como trabajar con una fase acuosa, que tiene una viscosidad muy inferior a la de una mezcla de caucho sólido. Por lo tanto, la maquinaria utilizada en su procesado es mucho más ligera, de menor coste y menor consumo de energía. Además, al no ser necesaria la masticación inicial del caucho, las cadenas macromoleculares de este conservan inalterado su tamaño original, lo que se traduce en mejores características mecánicas de los vulcanizados, y presumiblemente, produce unos artículos menos susceptibles a la oxidación<sup>96</sup>.

Numerosos artículos moldeados por inmersión se fabrican a partir de látex de caucho natural prevulcanizado. Este proceso consiste en la inmersión de un molde de la forma adecuada en una mezcla de látex prevulcanizado. Al sacar el molde con la velocidad requerida, el látex prevulcanizado queda depositado en éste, formando una película muy delgada. A continuación, la película se seca, normalmente con aire caliente, y finalmente se desmoldea el artículo correspondiente. Este método, permite la fabricación de artículos que serían muy difíciles de moldear a partir de caucho sólido, o directamente, imposible. Además, en el caso de engomado de tejidos, se evita el uso de disolventes orgánicos, con las ventajas que ello supone.

Al proceso de secado de la película depositada de látex prevulcanizado, se le conoce como postvulcanización; consiste en la unión de las partículas de caucho entre sí, que previamente

han sido vulcanizadas durante el proceso de prevulcanización. Se suele realizar mediante una corriente de aire caliente, que evapora el agua paulatinamente, por efecto de la temperatura. Al producirse esta unión entre las distintas partículas y dar lugar a algún entrecruzamiento extra (debido a restos del sistema de vulcanización y a la temperatura), se forma un film coherente con elevada elasticidad y excelentes propiedades mecánicas.

### **1.3.3. Sistemas de prevulcanización**

La prevulcanización del látex puede ser efectuada mediante las mismas vías que la vulcanización del caucho seco, esto es, por reacción con azufre, donadores de azufre, peróxidos y radiación<sup>97</sup>. De entre estas vías para realizar la prevulcanización, la reacción con azufre y acelerantes es la más importante y la más utilizada en la industria; prácticamente, todo el látex natural prevulcanizado producido en el presente, está realizado por este método<sup>2</sup>.

#### **1.3.3.1. Prevlcanización con azufre y acelerantes**

La formulación de las mezclas de látex para llevar a cabo el proceso de la prevulcanización con azufre sigue las mismas líneas que la de las mezclas de caucho sólido cuando son preparadas para su posterior vulcanización. Como en estas últimas, hay que agregar un agente vulcanizante, uno o varios acelerantes, activadores, antioxidantes, etc.

Las dosis<sup>11</sup> de azufre suelen ser inferiores a las utilizadas en caucho seco. Por lo general son del orden de 1,0 a 1,5 ppcc.

Como acelerantes, se emplean normalmente ultraacelerantes, principalmente ditiocarbamatos, debido a que las temperaturas de vulcanización son relativamente bajas comparadas con las utilizadas en caucho seco<sup>96</sup>. Asimismo, al no producirse calentamiento de la mezcla durante su preparación, se reduce el riesgo de prevulcanización, con lo que la precocidad de los ditiocarbamatos deja de ser un problema. Además, los artículos de látex tienen con frecuencia una elevada relación superficie/volumen y se postvulcanizan en aire caliente; si se emplearan acelerantes menos energéticos, sería necesario prolongar mucho el tiempo de prevulcanización o emplear temperaturas muy altas, con lo que el artículo sufriría una severa oxidación simultáneamente a la prevulcanización. El empleo de ultraacelerantes

permite prevulcanizar satisfactoriamente en tiempos razonablemente breves a temperaturas moderadas.

Como activador se emplea el óxido de zinc, pero no el ácido esteárico. Puesto que el ZnO tiene un efecto adverso sobre la estabilidad de las mezclas, su proporción<sup>11</sup> se reduce a 1,0-1,5 ppcc., o incluso a veces, se reduce aún más. No obstante, el óxido de zinc es esencial para maximizar las propiedades mecánicas y la resistencia a la temperatura<sup>96</sup>.

Acelerantes típicos usados en la fabricación de artículos de paredes delgadas por inmersión son los siguientes<sup>82</sup>:

- **Tiurames.**
- **Ditiocarbamatos.**
- **Tiazoles.**
- **Xantatos.**

#### ***1.3.3.2. Prevulcanización con peróxidos e hidroperóxidos orgánicos***

Todo lo indicado anteriormente sobre la vulcanización con peróxidos es válido aquí, con la salvedad, también mencionada, del modo en que se deben agregar los ingredientes a la mezcla.

El entrecruzamiento del látex con peróxidos e hidroperóxidos se conoce desde hace tiempo, sin embargo ha habido muy poco desarrollo comercial y existe muy poca bibliografía al respecto. Este bajo interés seguramente sea consecuencia del pobre comportamiento ante el envejecimiento<sup>98</sup> de los artículos vulcanizados con peróxidos comparado con los vulcanizados con azufre. Este defecto es particularmente serio para productos de látex de paredes delgadas realizados por inmersión, porque tienen una gran relación superficie/volumen facilitando el acceso del oxígeno al caucho<sup>11</sup>.

En los últimos tiempos se ha reabierto la investigación de la prevulcanización de látex de caucho natural con peróxidos<sup>98</sup> debida por la gran preocupación que genera la presencia de N-nitrosaminas cancerígenas y aminas N-nitrosables en los productos vulcanizados con azufre y acelerantes.

El mecanismo de la prevulcanización con peróxidos del látex natural todavía no está totalmente esclarecido<sup>98</sup>. Sin embargo, parece que el entrecruzamiento de las moléculas de poliisopreno, dentro de las partículas de caucho, ocurre de forma muy similar a como lo hace en el caucho sólido.

Así, por ejemplo, no está claro en qué medida ocurre la descomposición inicial del peróxido en la fase acuosa, ni en las partículas de caucho, después de que el peróxido se haya absorbido en ellas. Seguramente dependerá de la naturaleza del peróxido orgánico. Otra incertidumbre se refiere al hecho de que para sistemas de prevulcanización en los cuales el peróxido es el único ingrediente agregado de la vulcanización, el proceso de formación radical inicial ocurre inducido por la descomposición redox del peróxido, más que por la simple disociación térmica. La posible explicación de este hecho puede ser que, a menos que esté purificado muy cuidadosamente, el látex de caucho natural contiene sustancias reductoras orgánicas que pueden formar sistemas redox con los peróxidos. Lo que sí parece estar claro es que, este tipo de prevulcanización implica la difusión de las moléculas de peróxido, o de los radicales generados por este, de la fase acuosa a las partículas de caucho<sup>98</sup>.

Además de las ventajas comentadas en el apartado anterior, los artículos fabricados a partir de látex prevulcanizado con peróxidos tienen las siguientes ventajas<sup>93</sup>:

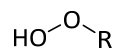
- Si los productos usados son incinerados, la posible formación de gases con azufre, tales como el dióxido de azufre se reduce al mínimo, al igual que la cantidad de ceniza residual, ya que no se añaden sustancias inorgánicas.
- La no utilización de acelerantes implica la ausencia de las desventajas fisiológicas que estos compuestos imparten a sus vulcanizados, como toxicidad, alergias tipo IV, irritaciones y mal sabor. Sin embargo existe también la posibilidad de problemas fisiológicos por la presencia en el producto final de peróxido residual o productos de la descomposición de este.
- Los filmes producidos por este tipo de prevulcanización son más transparentes<sup>99</sup> y menos contaminantes, ya que no contienen aditivos insolubles en el caucho, especialmente el óxido de zinc<sup>100</sup>.

Las investigaciones recientes en este campo están limitadas a las realizadas por Pendle, Blackley<sup>93</sup> y a las de Gazeley<sup>98,101</sup>. Los cuales han realizado una extensa y reciente investigación en la prevulcanización mediante peróxidos orgánicos de látex natural preservado con amoniaco.

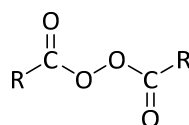
Lo que les motivó en su investigación fue la búsqueda de látex prevulcanizado con bajos niveles de nitrosaminas y sustancias nitrosables.

El primer propósito de su investigación fue evaluar la eficacia de la gama de sustancias peroxídicas orgánicas disponibles a escala industrial. Las sustancias que investigaron eran representativas de las siguientes clases:

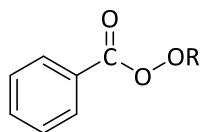
- Hidroperóxidos de alquilo



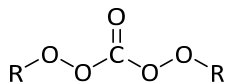
- Peróxidos de diacilo



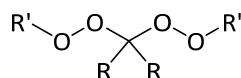
- Ésteres de alquilo del ácido peroxobenzoico



- Peroxodicarbonatos de alquilo



- Peroxoketales de dialquilo



*Ilustración 13. Diversos peróxidos orgánicos*

Después de ensayar estos peróxidos, con y sin activador, llegaron a la conclusión de que sería inevitable la inclusión de estos en las formulaciones para vulcanizar el látex con peróxidos. Entre los activadores estudiados encontraron que la fructosa era particularmente eficaz. Asimismo, también observaron que se podía alcanzar una activación significativa adicional por la adición de trazas de hierro III.

La fructosa, aparte de su eficacia como activador, carece de toxicidad y otros peligros para la salud. Además no ejerce ningún efecto significativo en la estabilidad coloidal del látex.

Las conclusiones<sup>93</sup> de estas investigaciones se pueden resumir en las siguientes:

- Los peróxidos de di-n-octanoilo, di-n-decanoilo y bis-2-etilhexilperoxodicarbonato resultaron ser inefectivos como agentes de prevulcanización en las condiciones de reacción estudiadas, esto es, 6 horas a 70°C. Esta inefectividad como agentes de prevulcanización se atribuye a la baja reactividad de los radicales libres formados en estos sistemas, dado que, las vidas medias a dicha temperatura de estos peróxidos indican que al menos el 75% de estos peróxidos se debería haber descompuesto durante ese periodo de tiempo.
- El peróxido de diterbutilo sin activador dio lugar sólo a una ligera prevulcanización después de 24 horas a 100°C.

- El peroxoketal 1,1-bis-(tert-butilperoxo)-3,3,5- trimetilciclohexano no es efectivo a la temperatura de 80°C aunque se añada un activador a la reacción.
- El uso del hidroperóxido de tert-butilo<sup>102</sup> sin activador da como resultado una relativamente baja concentración de entrecruzamientos después de 24 horas a 100°C. La vida media de este hidroperóxido a 100°C en ausencia de activador es mayor de 1500 horas, por lo tanto, es probable que su descomposición este activada por ciertas sustancias no caucho presentes en el látex.
- Varios peroxiesteres<sup>103</sup> sin activador añadido, son más efectivos que el hidroperóxido de tert-butilo después de 24 horas a 100°C.
- De las sustancias investigadas para activar la descomposición del hidroperóxido de tert-butilo, la fructosa resulto ser la más efectiva<sup>102</sup>.
- La prevulcanización a 40°C usando fructosa como activador del peroxo-2-etilhexanoato de tert-butilo ocurrió a velocidades muy lentas. Sin embargo la velocidad puede ser significativamente incrementada por la adición de trazas de un complejo de pirofosfato de hierro (III)<sup>98</sup>.
- La variación de la concentración de entrecruzamientos en la red de caucho con el tiempo de reacción, es cinéticamente, de primer orden<sup>93</sup>.
- Para la activación de peroxiesteres<sup>98</sup> con fructosa, la eficiencia de entrecruzamientos, definida como número de entrecruzamientos por molécula de peróxido descompuesta, incrementa de manera aproximadamente lineal con la temperatura de prevulcanización estudiada (50-80°C). Y parece no existir una correlación entre la eficiencia de entrecruzamientos y la estructura química.
- Se pueden conseguir filmes de látex natural prevulcanizado con peróxidos con una tensión a rotura<sup>98</sup> de 25 MPa. Pero las propiedades mecánicas dependen sensiblemente de la concentración de entrecruzamientos en la red de caucho.

- La tensión de rotura<sup>98</sup> de los filmes prevulcanizados con peróxidos se produce a más baja concentración de entrecruzamientos que en los filmes vulcanizados con azufre y acelerantes.
- El comportamiento ante el envejecimiento de los filmes de látex natural prevulcanizados con peróxidos es generalmente deficiente, pero puede mejorarse por la adición de antioxidantes<sup>93</sup> empleados normalmente en este tipo de látex.

#### **1.3.3.3. Prevulcanización por radiación**

Además de por los métodos anteriores, el látex de caucho natural también es susceptible de ser vulcanizado mediante radiación de distintos tipos<sup>104</sup>. El proceso consiste en dos pasos, primero se le añade un adecuado acelerante, normalmente acrilato de n-butilo (utilizado por su alta eficiencia en este tipo de vulcanización) y a continuación se irradia el látex con rayos gamma procedentes de una fuente de Cobalto-60. Una vez está prevulcanizado se siguen los mismos pasos que con los dos métodos anteriores<sup>105</sup>.

La prevulcanización con esta tecnología se ha estudiado durante mucho tiempo ya que presenta diversas ventajas al no utilizarse azufre, acelerantes que provoquen N-nitrosaminas, u óxido de zinc. Sin embargo, no ha sido muy empleado en la industria por los elevados costos de instalación<sup>106</sup>, o por la baja penetración de la reacción de vulcanización dentro de la partícula, que repercute en las propiedades finales de los artículos. No obstante se sigue investigando con bombardeo de electrones de baja energía y sensibilizantes como tetracloruro de carbono o cloroformo<sup>107,108</sup>.

#### **1.3.4. Métodos para la determinación del grado de vulcanización**

Para la determinación del grado de vulcanización del látex de caucho natural prevulcanizado, se utilizan cuatro métodos principalmente.



#### **1.3.4.1. Número de cloroformo**

Este ensayo proporciona un método muy simple, rápido y semi-cuantitativo para la determinación del grado de entrecruzamiento de las macromoléculas que forman el caucho natural presente en el látex.

El ensayo consiste en mezclar un pequeño volumen (usualmente 10 cm<sup>3</sup>) de cloroformo con una cantidad igual de látex. A continuación, la mezcla es agitada hasta que se produce la coagulación como consecuencia de que las partículas de caucho presente en el látex han absorbido una gran cantidad de cloroformo.

Posteriormente el coágulo formado se examina, ya que el aspecto físico que presente dependerá del grado de vulcanización de las partículas de caucho. Si las partículas de caucho están formadas por macromoléculas que están altamente entrecruzadas, tendrán menos facilidad para coalescer y poder formar un coágulo coherente, y viceversa.

El grado de vulcanización se puede entonces juzgar a partir de la apariencia del coágulo, esto es, se le asigna un número arbitrario, conocido como número de cloroformo.

El número de cloroformo que se asigna al látex prevulcanizado, varía entre 4 y 1, según tenga mayor o menor grado de vulcanización respectivamente.

#### **1.3.4.2. Equilibrio de hinchamiento**

Para la realización de este ensayo es necesario preparar un film a partir del látex, por “casting” o “dipping”, del cual se cortará una probeta circular que se dejará sumergida en un disolvente apropiado, hasta que se alcance el equilibrio de hinchamiento. La extensión del hinchamiento de la probeta, es una medida inversa de la densidad de entrecruzamiento.

Para el hinchamiento de los filmes de látex se pueden utilizar distintos disolventes, como por ejemplo: tricloroetileno, cloroformo o tolueno. Se suele utilizar este último porque es el más usado en la bibliografía, y por ser el disolvente que produce unos resultados más reproducibles.

El tiempo en el cual se alcanza el equilibrio de hinchamiento, depende enormemente del espesor del film, por lo tanto, para fines industriales se debe intentar conseguir realizar el film con el mínimo espesor posible, aunque alcanzar espesores menores de 0,1 mm es difícil. Además, en espesores pequeños, pequeñas imperfecciones en relieve de la película o film, magnifican los errores en el valor final.

Para que se alcance el equilibrio, se estima un tiempo de 45 minutos, como consecuencia este método no es muy conveniente para controles de calidad industriales. Además, como en el caso anterior, se utilizan disolventes orgánicos peligrosos.

El equilibrio de hinchamiento de caucho vulcanizado es dependiente de la densidad de entrecruzamiento, la naturaleza del disolvente y el tipo de caucho. Con un sistema dado de caucho-disolvente, el valor del hinchamiento llega a ser una medida de la densidad de entrecruzamiento del vulcanizado.

Para la determinación de la densidad de entrecruzamiento " $\nu$ ", se aplica la ecuación de Flory-Rehner modificada, utilizando el valor de 0,391 como parámetro de interacción entre el caucho natural y el tolueno, divulgado por Bristol y Watson. La densidad de entrecruzamiento  $\nu$ , puede calcular como:

$$\nu = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V_s[V_r^{1/3} - V_r/2]}$$

Donde:

- $V_r$  es la relación de volúmenes entre el caucho seco y el caucho hinchado:

$$V_r = \frac{V_{caucho}}{V_{caucho} + V_{disolvente}}$$

- $V_{caucho}$  es el volumen de caucho seco en  $\text{cm}^3$ , que será igual al peso de la muestra seca (después de hinchada en tolueno y secada a vacío) dividido entre la densidad del caucho natural,  $0,92 \text{ gr/cm}^3$ , y entre el contenido de caucho en la muestra seca.

- $V_{disolvente}$  es el volumen de tolueno absorbido por la muestra hinchada, en  $\text{cm}^3$ , que será igual a la diferencia de pesos entre la muestra hinchada y la muestra seca, dividida entre la densidad del tolueno,  $0,877 \text{ gr/cm}^3$ .

- $V_s$  es el volumen molar del tolueno, (106,2 gr/mol), y  $\chi$  es el parámetro de interacción del caucho natural con el tolueno.

También se puede optar por medir diámetros, en lugar de pesar las muestras hinchadas, porque se puede considerar, que el método de la medida lineal de diámetros es más reproducible a causa de las evaporaciones de disolvente que se producen durante la pesada.

Para calcular la densidad de entrecruzamiento a partir de los diámetros de los filmes se supone que el  **$V_{caucho}$**  es el volumen inicial del disco sin hinchar:

$$V_{caucho} : (\pi/4)D_s^2L_s$$

Donde:

- $D_s$  es el diámetro del disco seco, que coincidirá con el diámetro del troquel circular y  $L_s$  es el espesor del filme seco. En este punto se comete un ligero error al contar con la aportación de las sustancias no caucho para el cálculo del volumen.
- $V_{caucho} + V_{disolvente}$  se supone que equivale al volumen del disco hinchado en el equilibrio:

$$V_{caucho} + V_{disolvente} = (\pi/4)D_h^2L_h$$

- Por lo tanto la relación de volúmenes será:

$$V_r = \frac{V_{caucho}}{V_{caucho} + V_{disolvente}} = \frac{(\pi/4)D_s^2L_s}{(\pi/4)D_h^2L_h}$$

- Podemos suponer que el hinchamiento se produce tanto en el diámetro como en el espesor y que por lo tanto la relación de diámetros será igual a la relación de espesores y de ahí:

$$D_s/D_h = L_s/L_h.$$

Finalmente, despejando y agrupando términos, la relación de volúmenes se puede calcular como la relación de diámetros al cubo:

$$Vr = D_s^3/D_h^3$$

Donde:

- $D_s$  es el diámetro del disco seco
- $D_h$  es el diámetro del disco hinchado en tolueno.

En la bibliografía es usual encontrar la densidad de entrecruzamiento como función del parámetro “ $L$ ”.

Los ratios de hinchamiento son calculados de la siguiente manera:

$$L = l_2/l_1$$

Donde:

- $l_2$  y  $l_1$  son los diámetros hinchado e inicial, respectivamente.

La variación del cociente lineal de hinchamiento “ $L$ ” con la densidad de entrecruzamiento se describe como sigue:

- Caucho no vulcanizado  $L \geq 2.6$
- Caucho ligeramente vulcanizado  $L = 2.0-2.6$
- Moderadamente vulcanizado  $L = 1.8-2.0$
- Completamente vulcanizado  $L \leq 1.75$

Las ventajas de utilizar este método son que los resultados, son proporcionales a densidad de entrecruzamiento, y bien ejecutado, bastante reproducibles. No obstante, es un procedimiento lento y tedioso.

#### **1.3.4.3. Módulo relajado**

Para realizar este método vuelve a ser necesario fabricar un film a partir del látex. En este método la densidad de entrecruzamiento se mide por la relajación del módulo al 100% de elongación, esto es, se corta una probeta y se estira hasta un 100% de elongación, después se deja suficiente tiempo para permitir a la probeta relajarse. De este modo, el módulo de elasticidad que se está determinando se aproxima estrechamente al módulo de equilibrio del material.

Este método proporciona una medida exacta de la concentración de entrecruzamientos físicamente efectivos, y por lo tanto, una medida exacta del grado de vulcanización. No obstante, es un método muy lento y por lo tanto no apropiado para fines industriales, aunque tiene la ventaja de no utilizar disolventes orgánicos peligrosos.

#### **1.3.4.4. Módulo relajado prevulcanizado**

En este método se vuelve a evaluar el grado de prevulcanización a través de la determinación del módulo de elasticidad de una probeta cortada de un film preparado con el látex a ensayar.

En este caso el film de látex se prepara por inmersión (*dipping*), esto es, se realiza una inmersión de un tubo de vidrio en el látex, y después se seca a 70°C. A continuación, el film se enrolla en un anillo, y el grado de vulcanización se evalúa en función del módulo al 100% después de un minuto de relajación.

Este método es más rápido que el anterior, pudiéndose completar todo el proceso en menos de 10 minutos.

#### 1.4. PROBLEMAS ASOCIADOS AL USO DE LÁTEX DE CAUCHO NATURAL.

Una vez que el látex ha sufrido el proceso de vulcanización, esto es, se ha transformado en un material altamente elástico<sup>11</sup> se puede formar un film o película coherente con excelentes propiedades barrera.

Estas propiedades barrera, que son una protección muy eficaz contra virus o bacterias, junto con la flexibilidad, elasticidad, durabilidad, costo y confort<sup>109</sup> han permitido a los artículos de látex de caucho natural contribuir de manera muy significativa a la medicina moderna.

Desde la introducción de los guantes quirúrgicos de látex por William Halstead<sup>110</sup> en 1890, han sido innumerables los dispositivos médicos fabricados con este material. Sin embargo, todos estos productos sumados a los artículos utilizados en la vida cotidiana, han contribuido a la aparición de una de las mayores epidemias del siglo XX<sup>111</sup>: La alergia al látex. De forma análoga, estos artículos pueden producir N-nitrosaminas carcinogénicas, ocasionando graves problemas de salud.

No menos importante es la falta de técnicas de caracterización para poder entender la relación entre la estructura de las redes formadas y las propiedades finales de los artículos, que sin duda repercutirá en la creación de formulaciones más inocuas para la salud, y más respetuosas con el medio ambiente.

##### 1.4.1. Problemática de las N-nitrosaminas

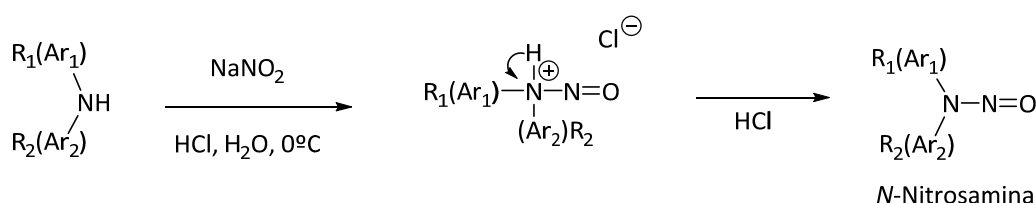
En los últimos años ha habido mucha preocupación por la presencia de N-nitrosaminas y compuestos N-nitrosables en los productos de caucho vulcanizado, especialmente en los que entran en contacto directo con alimentos destinados al consumo humano. La preocupación es aún mayor en productos como las tetinas de los chupetes de los bebés, que se introducen en la boca durante su uso<sup>93</sup>.

Las N-nitrosaminas existen extensamente en el medio ambiente, ya que estos compuestos no solo se generan artificialmente en la industria del caucho, sino que también pueden producirse en los procesos de combustión, en el humo del tabaco (mayor fuente de N-nitrosaminas a la que estamos expuestos), así como en productos alimenticios (sobre todo productos curados: jamón, salchichón, salami, etc.) y en bebidas como la cerveza.

Se cree que ciertas N-nitrosaminas, sobre todo las de bajo peso molecular, son cancerígenas para los seres humanos, aunque no parece haber muchas pruebas clínicas para esta presunción, muchos de estos compuestos se han mostrado cancerígenos para una amplia gama de especies animales.

Las N-nitrosaminas tienen efectos cancerígenos por su gran poder alquilante. La unión de los grupos alquilo (incluso grupos metilo, de pequeño tamaño) es suficiente para interferir en el apareamiento de la bases en la doble hélice de ADN. Este daño conlleva mutaciones y, con éstas, una probabilidad mayor de carcinogénesis.

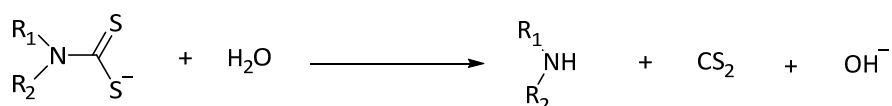
Las N-nitrosaminas se forman por reacción entre aminas secundarias y ácido nitroso<sup>112</sup>:



*Ilustración 14. Formación de N-nitrosaminas*

Estos compuestos pueden llegar a estar presentes en vulcanizados de caucho por reacción entre trazas de ácido nitroso atmosférico y trazas de aminas secundarias formadas por descomposición de acelerantes de la vulcanización como ditiocarbamatos y sulfuros de tiuram. Por esta razón es apropiado considerar el problema cuando se utilizan acelerantes de este tipo en la vulcanización del caucho en forma de látex.

Los ditiocarbamatos pueden descomponerse como se indica en la ilustración 16, para producir las trazas de aminas secundarias de las cuales se prepararon inicialmente:



*Ilustración 15. Descomposición de ditiocarbamatos*

Esta reacción está favorecida en condiciones ácidas porque la concentración de iones  $\text{OH}^-$  es menor<sup>113</sup>. La posible ingesta de aminas secundarias presentes en los artículos de látex

vulcanizados es un factor a evitar, debido a que estas pueden llegar a ser nitrosadas en el estómago por reacción de trazas de ácido nitroso procedente de los aniones nitrito de la saliva y los ácidos fuertes del estómago.

Para evitar el problema es posible el uso de “acelerantes seguros”, esto es, formulaciones sin aminas secundarias y por tanto libres de N-nitrosaminas. Sin embargo, las propiedades de los productos obtenidos son menores, que con los acelerantes tradicionales. Por ejemplo, se ha comprobado que en productos vulcanizados con azufre usando 2-mercaptobenzotiazolato como único acelerante no se detectan N-nitrosaminas. Pero en estos sistemas las velocidades de vulcanización, a las temperaturas normalmente usadas en el látex, son demasiado bajas. Por otra parte, en los productos vulcanizados con azufre usando como único acelerante isopropilxantato no se han detectado ni N-nitrosaminas ni productos capaces de formarlas, sin embargo, este acelerante no es popular debido a su inestabilidad, que hace que las mezclas de látex prevulcanicen rápidamente, incluso a temperatura ambiente.

Otra solución al problema puede ser usar ditiocarbamatos derivados de aminas secundarias de mayor peso molecular, debido a que el carácter cancerígeno de las N-nitrosaminas disminuye al aumentar su peso molecular. Pero las propiedades de los vulcanizados siguen siendo menores que cuando se utilizan los acelerantes convencionales<sup>93</sup>.

En los últimos años ha habido una considerable controversia en referencia a los niveles aceptables del máximo de N-nitrosaminas y aminas nitrosables para los productos de caucho, y también en lo referente a los métodos de determinación de estas sustancias.

En 1982, la BGA alemana<sup>93</sup> (Departamento Federal de la Salud) propuso unas cantidades máximas permitidas de N-nitrosaminas en tetinas para chupetes de  $10 \mu\text{gr.Kg}^{-1}$ , utilizando un procedimiento de extracción con saliva artificial para separarlas de los artículos de caucho.

En Europa, se creó la directiva 93/11/CEE en 1993 con el objetivo de armonizar las legislaciones relativas a la cesión de N-Nitrosaminas y de sustancias N-nitrosables para las tetinas y chupetes de elastómeros o caucho. En resumen, esta directiva dictamina, que las tetinas y chupetes de elastómeros o caucho pueden liberar N-nitrosaminas y sustancias que pueden transformarse en N-nitrosaminas (denominadas sustancias nitrosables) que suponen un riesgo para la salud humana habida cuenta de su toxicidad. Así pues, la migración de las sustancias no debe superar los límites siguientes:

- 0.01 mg del total de las N-nitrosaminas liberadas/kg
- 0.1 mg del total de las sustancias N-nitrosables



Un año más tarde en España se aprobó el Real Decreto 1184/1994 de 3 de junio, por el que se establecen las normas básicas relativas a la determinación de N-Nitrosaminas y de sustancias N-nitrosables que pueden ceder las tetinas y chupetes de caucho.

Actualmente, se permite una tolerancia mayor del 100% en la determinación de N-nitrosaminas y mayor del 50% en la determinación de aminos nitrosables, debido a problemas en la determinación experimental. No obstante la legislación se está poniendo cada vez más restrictiva en este aspecto con las industrias productoras de artículos de látex.

#### 1.4.2. Alergia al látex

Las alergias son reacciones anormales, inadaptadas y exageradas del sistema inmunológico ante sustancias que normalmente son bien toleradas. Las alergias que puede producir el látex son de dos tipos: alergias denominadas tipo I o inmediata y tipo IV o retardada<sup>114</sup>. Algunos autores<sup>115</sup> establecen un tercer tipo de reacción ante el látex que no es considerada como una reacción alérgica, se denomina dermatitis de contacto irritativa, y generalmente se presenta como una dermatitis por contacto tipo irritante en presencia de los aditivos que contienen los artículos de látex, especialmente en aquellas personas que transpiran abundantemente y tienen una higiene deficiente.

Aunque el uso de productos industriales de caucho en Europa se remonta al siglo XVIII, el primer caso constatado de alergia al látex no aparece hasta que Stern<sup>116</sup> en 1927 reporta el caso de una urticaria severa generalizada, causada por una prótesis dental de caucho.

El primer caso de una alergia inmediata o tipo I (la más grave) no se conoce hasta el año 1979, cuando Nutter<sup>117</sup> publica el caso de un ama de casa por haber utilizado guantes domésticos de látex. A partir de ese momento, sobre todo en la década de los 80 y principios de los 90, los casos de alergias de todos los tipos se disparan en todo el mundo<sup>118,119</sup>. Algunos autores<sup>120</sup> califican el problema como uno de los mayores de salud pública desde la aparición del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA). Este hecho se debió, sobre todo, al espectacular aumento de materiales que contenían látex en su composición y a una mayor utilización de guantes en los ámbitos intra y extrahospitalarios, posiblemente por la aparición del SIDA y otras enfermedades infecciosas en el panorama mundial<sup>115,119</sup>. Ya que, los guantes sanitarios son productos utilizados como barrera bidireccional entre el personal sanitario y su entorno, reduciendo la posibilidad de contagio de enfermedades infecciosas.

#### 1.4.2.1. Reacción de hipersensibilidad tipo I o inmediata

Este tipo de reacción alérgica es inmediata o anafiláctica, mediada por la inmunoglobulina E (IgE)<sup>119</sup>, por lo tanto, mediada por el sistema inmunológico. La IgE es una proteína anticuerpo altamente específica que es producida por el organismo en respuesta a antígenos específicos, en este caso, a ciertas proteínas que posee intrínsecamente el látex de caucho natural. De los más de 240 polipéptidos<sup>121</sup> presentes en el látex de caucho natural, 13 proteínas (Hev b1-b13) (Ver tabla 3) han sido reconocidas oficialmente como alergénicas por *The International Union of immunological societies (IUIS)*.

Esta reacción de hipersensibilidad sigue la clásica secuencia de otras reacciones inmediatas. Primero, la exposición al látex de caucho natural puede inducir la sensibilización, esto es, el organismo a través de una serie de pasos, induce la producción de anticuerpos específicos<sup>116</sup>. A continuación, los anticuerpos atacan a los mastocitos (células especiales cargadas de gránulos de histamina, que se encuentran en la piel y órganos húmedos) que se preparan, esperando exposiciones posteriores al alérgeno<sup>116</sup>. En esta fase, todavía no se experimentan síntomas.

Por exposiciones sucesivas al alérgeno (presente en el látex), al cual el organismo ya está sensibilizado, se desencadena la liberación de histamina a través de los mastocitos. Es en este momento cuando aparecen los primeros síntomas de la alergia.

La liberación de la histamina produce manifestaciones que usualmente comienzan a los pocos minutos de la exposición al látex, pero también pueden aparecer horas más tarde (de 12 a 36 horas después del contacto con látex<sup>116</sup>). El cuadro clínico<sup>122</sup> se puede resumir en un comienzo sólo con prurito (irritación incómoda de la piel), posteriormente en la zona de contacto aparecen eritema (enrojecimiento e inflamación de la piel), edema o habones, urticaria generalizada, síntomas sistémicos (oculares, respiratorios, gastrointestinales, cardiovasculares), shock anafiláctico<sup>123</sup> y en los casos muy intensos, la muerte<sup>124</sup>.

En los casos de exposición sobre mucosas (oral, vaginal, nasal, rectal peritoneal) el picor y el edema son frecuentes y la generalización de las lesiones y el riesgo de shock anafiláctico son grandes debido a la fácil penetración del antígeno por esta vía<sup>116,122</sup>. Por esta razón el látex es una causa importante de reacciones anafilácticas<sup>125</sup>, que pueden llegar a ser letales, como en reacciones intraoperatorias<sup>126,127</sup> (se estima que la alergia al látex es responsable al menos del 10% de las reacciones anafilácticas intraoperatorias<sup>128</sup>), partos, exploraciones ginecológicas<sup>122</sup>, enemas<sup>124</sup>, manipulaciones dentales<sup>129</sup> o pruebas radiológicas con catéteres de látex. Ya en 1987 en una prestigiosa revista de inmunología clínica<sup>129</sup>, Axelson et al, postulaban: “Es un

hecho que sujetos sensibilizados pueden desarrollar una reacción anafiláctica o anafilaxis durante un examen médico o intervención quirúrgica cuando se usan guantes de látex caucho natural”, y concluían diciendo que: “La alergia al látex mediada por la IgE está probablemente subestimada”.

<b>Alérgenos del latex</b>	<b>Nombre de la proteína</b>	<b>Función</b>	<b>Tamaño (kDa)</b>
Hev b 1	Factor de elongación del caucho	Biosíntesis del caucho	14.6 (forma tetrameros de 58 kDa)
Hev b 2	$\beta$ -1,3-glucanasa	Fungicida	34-36
Hev b 3	Proteína de la partícula pequeña de caucho	Biosíntesis del caucho	24
Hev b 4	Proteína estructural de microhélice	Lecitinasa y glucosidasa cianogénica	100-115 (53-55 y 57)
Hev b 5	Proteína ácida	Desconocida	16
Hev b 6.01	Proheveína	Precursor de la Heveína	20
Hev b 6.02	Heveína	Fungicida	4.7
Hev b 6.03	Fragmento C-terminal	Desconocida	16
He b 7.01	Homóloga de patatina de B-serum	Esterasa, inhibidor de la biosíntesis del caucho	42
He b 7.02	Homóloga de patatina de C-serum	Esterasa, inhibidor de la biosíntesis del caucho	42
Hev b 8	Profilinas del látex	Citoesqueleto, Inhibidor de actina	14
Hev b 9	Enolasa	Encima administradora	47.6
Hev b 10	Manganeso superoxidodismutasa	Encima administradora	26
Hev b 11	Quitinasa-Clase I	Fungicida	33
Hev b 12	Proteínas de transeferencia de lípido	Encima administradora	9.3
Hev b 13	Homóloga de proteína de nódulo-específico temprano	Esterasa lipolítica	43

Tabla 5. Proteínas alérgicas del látex de caucho natural

Muchas de las reacciones alérgicas de este tipo son consecuencia de los polvos<sup>130</sup> usados como protectores ante la humedad y como lubricantes sólidos, por ejemplo el talco o el almidón de maíz. Estos polvos en contacto con los guantes de látex, son capaces de absorber<sup>131</sup> proteínas y servir de vehículo a estas, para aerotransportarse<sup>132</sup> y provocar una exposición a los alérgenos del látex<sup>122</sup> causando rinitis, conjuntivitis, o asma<sup>133</sup>, aún cuando no se ha tenido contacto directo con este.

Algunos trabajos<sup>134,135</sup> comprueban incluso que existen proteínas del látex de caucho natural en alimentos como queso o lechugas manipulados con guantes de látex, siendo estos una fuente oculta de alérgenos para las personas sensibilizadas.

Para complicar aún más el problema, en enfermos con sensibilidad al látex se empezó a encontrar con cierta frecuencia sensibilización a diferentes frutas<sup>122</sup>. Esta sensibilización no podía ser explicada por casualidad, por lo que se sospechó desde un primer momento la posible existencia de sensibilizaciones cruzadas entre los alérgenos del látex y los de la fruta.

Aproximadamente la mitad de las personas alérgicas al látex muestran una alergia asociada a determinados alimentos<sup>136,137</sup>, por lo general a dos o más frutas<sup>122</sup>. Este cuadro ha sido denominado síndrome de látex-frutas.

Las frutas más comúnmente implicadas<sup>138 137,139,140</sup> son: plátano, castaña, aguacate, papaya, manzana, zanahoria, tomate, kiwi, yuca, etc. La lista es muy amplia y se desconoce la evolución natural de esta sensibilización. Su consumo desencadena una reacción inmunológica que puede variar desde una leve irritación local hasta una reacción anafiláctica<sup>122</sup>.

Se han identificado<sup>141,142</sup> panálérgenos responsables de este síndrome: las quitinasas de clase I, que poseen un dominio heveína N-terminal como en el aguacate, castaña y otras frutas, aunque también influyen las profilinas<sup>122</sup> y otros alérgenos.

#### **1.4.2.2. Reacción de hipersensibilidad tipo IV o retardada**

Este tipo de alergia es mucho más frecuente que la anterior, aunque menos peligrosa. También se la conoce como retardada, y está mediada por células T<sup>143</sup>. El cuadro clínico consiste en la aparición de eritema<sup>144</sup> y prurito en la zona de contacto que evoluciona con exudación, vesículas y finalmente descamación, que suele limitarse únicamente a las zonas de contacto con el material de látex.

Se han identificado los elementos en los artículos de látex que causan esta dermatitis de contacto. Se trata, de los distintos productos que se añaden al látex en el proceso de fabricación, esto es, acelerantes y antioxidantes (derivados del tiuram, carbamatos, fenoles, derivados del benzotiazol y los derivados de las aminas).

Estos compuestos, como se ha visto, se añaden al látex para prevulcanizarlo y para protegerlo, de entre estos productos, los que con mayor frecuencia producen sensibilización son los derivados del tiuram, seguidos de los ditiocarbamatos<sup>137,145</sup>. Además, acelerantes como los xantatos<sup>146,147</sup> también se han encontrado irritantes y capaces de producir reactividad cruzada<sup>146</sup> con tiurames y ditiocarbamatos.

Estos compuestos, no solo se encuentran en los artículos de látex o caucho, también se encuentran por ejemplo en la henna<sup>148</sup>, cremas cosméticas<sup>149</sup>, equipos de hemodiálisis<sup>150</sup>, insecticidas<sup>151</sup>, fungicidas en los campos de golf<sup>152</sup>, etc. Por esta razón, igual que en las alergias inmediatas, una persona puede sensibilizarse a este tipo de compuestos sin haber tenido contacto con el látex o caucho.

#### **1.4.2.3. Dermatitis irritativa**

Es la manifestación cutánea más frecuente que produce el látex<sup>137</sup>. Está asociada al contacto con los artículos de látex, sobre todo con los guantes de uso doméstico. No está mediada por el mecanismo inmunológico y se ve favorecida por otros irritantes habituales en la vida cotidiana, como jabones, detergentes, humedad mantenida y alimentos de origen vegetal.

El cuadro clínico que puede aparecer tras contacto reiterado es: eritema, prurito, descamación y vesículas. La atopia constituye un factor de riesgo para desarrollar dermatitis irritativa.

#### **1.4.2.4. Grupos de riesgo**

Aunque cualquier persona puede desarrollar alergia al látex<sup>143</sup>, se da con mayor frecuencia en ciertos grupos de riesgo<sup>153</sup>:

- *Personal sanitario.*
- *Pacientes con espina bífida.*
- *Pacientes sometidos a varias intervenciones quirúrgicas, sobre todo en mucosas.*

- *Pacientes sometidos a sondas vesicales diarias.*
- *Pacientes alérgicos a frutas.*
- *Pacientes con eczema de manos previo.*
- *Trabajadores de la industria del caucho.*

Sobre todos los grupos, el más perjudicado es el personal sanitario<sup>154,155</sup>, entre los que se encuentran, médicos, enfermeras, dentistas, veterinarios, etc., ya que, mientras en la población general las alergias se estiman<sup>156</sup> en torno al 1%, en el personal sanitario esta cifra aumenta hasta más del 17%. No hay que olvidar tampoco a personas con espina bífida, con un altísimo índice del 65%.

#### **1.4.2.5. Medidas adoptadas**

Los fabricantes están tratando de producir productos de látex que contengan menos alérgenos<sup>157</sup> (bajos en proteínas), con la finalidad de reducir el riesgo de reacciones alérgicas en personas sensibles, así como evitar que se desarrolle alergia al látex en más personas.

A su vez, algunos centros de salud están desarrollando protocolos de atención ante un paciente alérgico al látex<sup>158</sup>, donde básicamente se sustituyen todos los objetos de látex por otros de diferente material, y también informan y educan a los pacientes alérgicos al látex para que eviten la exposición al mismo, en su vida diaria, ya que éste está presente en incontables productos y utensilios.

#### **1.4.3. Problemas de caracterización**

El látex de caucho natural es de gran interés industrial, económico y social, como se ha visto en las secciones anteriores. En este tipo de materiales, para alcanzar las propiedades requeridas en cada una de sus aplicaciones, es necesario controlar perfectamente la relación existente entre la estructura de la red de entrecruzamiento y las propiedades elásticas del material. Esta estructura, se encuentra íntimamente relacionada con las propiedades del material de partida, y con las transformaciones físico-químicas que se producen durante el proceso de manufactura industrial. Por todo ello, es esencial un exhaustivo control de calidad del material de partida, así como una completa y cuantitativa caracterización de la red elastomérica a lo largo de todo el proceso de transformación industrial, esto es, prevulcanización, secado y formación de películas delgadas, así como en la postvulcanización.

En el ámbito industrial, la primera etapa consiste, como es lógico, en el control de calidad de la materia prima de partida. Como se ha comentado, uno de los aspectos más importantes a nivel industrial para el control de calidad y para poder formular correctamente el sistema de vulcanización, es la determinación del contenido de polímero, es decir, de caucho.

Este control suele realizarse a través de la medida del contenido en caucho seco (*DRC*) (ver sección 1.2.6.). Este proceso es totalmente manual, largo, y tedioso; por lo que hace que sea poco atractivo para su uso como control de calidad. Asimismo, como se ha visto, proporciona un valor ligeramente superior al contenido real de caucho, porque una porción de sustancias no caucho coprecipita con el polímero durante la desestabilización coloidal.

Asimismo, como control de calidad, también se determina el contenido en sólidos totales (*TSC*) (ver sección 1.2.6.). Este proceso es más rápido y sencillo en la caracterización del látex de partida. Sin embargo, es poco sensible a posibles alteraciones fraudulentas del látex por adición de otros compuestos para aumentar el contenido en sólidos totales, siendo este uno de los objetivos del control de calidad inicial.

La siguiente etapa, tras el control de calidad, dentro del proceso industrial de fabricación de productos basados en látex de caucho natural, es la prevulcanización del mismo. El primer paso de este proceso, es la correcta dispersión y adición de los diferentes ingredientes necesarios para alcanzar las propiedades requeridas. Posteriormente, se somete a la mezcla a un tratamiento térmico dentro de un reactor, logrando de esta manera el entrecruzamiento de las macromoléculas que forman las diferentes partículas que se encuentran dispersas. En este punto es esencial conocer tanto la cinética del proceso de vulcanización, como la estructura de la red formada en cada una de las partículas individuales.

El único método de análisis capaz de proporcionar una caracterización parcial de la estructura de la red del látex prevulcanizado de una forma totalmente cualitativa es el anteriormente descrito; número de cloroformo (ver sección 1.2.6.), en el cual, el grado de vulcanización se juzga a partir de la apariencia del coágulo, y se le asigna un número arbitrario, conocido como número de cloroformo. Por tanto este método proporciona, evidentemente, un valor grosero y altamente subjetivo del grado de entrecruzamiento, aunque con experiencia en su ejecución puede ofrecer información de modo estimativo. Además, este método tiene la desventaja de utilizar un disolvente orgánico peligroso, con los correspondientes inconvenientes asociados.

Por tanto, el principal problema de caracterización existente en la actualidad es la falta de técnicas experimentales capaces de caracterizar de forma completa y cuantitativa las redes

formadas en cada una de las partículas de caucho que conforman el látex, esto es, el número de entrecruzamientos y su distribución espacial, así como la fracción de defectos de red. Esto provoca la imposibilidad de poder seguir la reacción de prevulcanización en tiempo real.

Para poder obtener una cinética, se recurre, tanto a nivel industrial como académico, a la fabricación de filmes con látex extraídos a diferentes tiempos de reacción. En este sistema, hay que extremar las precauciones durante la preparación de los filmes, esto es, se debe proceder a una temperatura y tiempo lo suficientemente bajos como para no influir en la reacción de prevulcanización. Una vez se tienen los filmes preparados y secos, se analizan a través de medidas de hinchamiento en el equilibrio, o a través del análisis del módulo de relajación para la determinación del grado de entrecruzamiento. Sin embargo, tal y como se expondrá en el capítulo 4, esta metodología solamente aporta una información parcial de la estructura de la red (únicamente la densidad de entrecruzamiento), de una forma cualitativa (debido a la gran incertidumbre asociada a los resultados obtenidos por estos métodos) de los filmes secos formados a partir del látex prevulcanizado (factor esencial, ya que como se demostrará posteriormente, la estructura de red varía considerablemente durante el secado).

Asimismo, para la determinación de la densidad de entrecruzamiento a través de las medidas de hinchamiento en el equilibrio, se aplica la ecuación de Flory-Rehner, donde la componente elástica de las redes hinchadas se encuentra definida por un modelo afín, y la compleja termodinámica del proceso de hinchamiento se caracteriza por el parámetro de interacción polímero-disolvente. La falta de datos experimentales que identifiquen este parámetro de interacción en elastómeros entrecruzados, así como el desconocimiento del mejor modelo elástico que defina el comportamiento de estos materiales en estado hinchado, hace que los datos obtenidos a través de esta metodología posean un elevado grado de incertidumbre (más del 50%), por lo que son datos cualitativos<sup>159</sup>.

De forma análoga, si se opta por utilizar el método de los módulos relajados, o su variante del módulo al 100% de elongación, vuelve a ser necesario fabricar filmes a partir del látex, y en ambos casos, el valor de la densidad de entrecruzamientos obtenido es dependiente del modelo de elasticidad asumido. Por lo tanto, a través de la metodología utilizada actualmente es posible una caracterización parcial y cualitativa de la estructura de la red de los filmes secos, pero no es posible la caracterización de la estructura de red de las partículas que se encuentran dispersas en el látex prevulcanizado.

La última etapa en el proceso industrial de los productos fabricados por inmersión con látex de caucho natural, suele ser un tratamiento térmico de los artículos obtenidos. Esta



etapa se denomina postvulcanización, y en muchos casos se combina con el secado y formación de las películas depositadas en los moldes, a partir del látex prevulcanizado, lo que facilita la formación de filmes coherentes y la formación de nuevas interacciones entre las cadenas elastoméricas. Para determinar la densidad de entrecruzamiento, que no de la estructura de la red de estos productos finales, se suelen utilizar los métodos de medidas de hinchamiento en el equilibrio o módulos de relajación, así como ensayos de presión y volumen de explosión en artículos susceptibles de ser hinchados con aire (guantes, condones, globos, etc.). Esta caracterización parcial y cualitativa es la herramienta utilizada tradicionalmente para relacionar la estructura del material con sus propiedades finales tanto a nivel académico como a nivel industrial.

Por lo tanto, todos estos métodos utilizados actualmente en la caracterización de látex de caucho natural, son parciales, indirectos y discontinuos. Son métodos parciales en la caracterización de la estructura de red, porque únicamente se analiza el grado de reticulación. Para ello, se basan en propiedades relacionadas en mayor o menor grado con la densidad de entrecruzamiento, pero dependientes de importantes asunciones y simplificaciones tanto teóricas como experimentales, que provocan inexorablemente la asociación de importantes incertidumbres a los resultados obtenidos. Por otro lado, son métodos indirectos, porque en todos los casos es necesario romper el sistema coloidal que forma el látex para poder generar coágulos o películas delgadas, con el fin de analizar el grado de entrecruzamiento. Esto provoca una sucesión de errores debidos a los cambios estructurales, provocados en el sistema por la manipulación de las muestras. Todos estos factores ponen en duda la exactitud y precisión de los métodos empleados.

Además, debido a la necesidad de manipulación de las muestras, es necesario contar con personal cualificado que realice estos tediosos experimentos, requiriendo, además, gran cantidad de tiempo. A todo esto hay que sumar en algunos casos la necesidad de utilizar disolventes orgánicos peligrosos para su manipulación a escala industrial, así como residuos complejos de gestionar, lo que suma problemas medioambientales, económicos y de salud ocupacional.

Por todo lo expuesto, existe la necesidad de encontrar un método de caracterización sencillo y económico para la caracterización cuantitativa y completa de la red de entrecruzamiento de una manera continua, directa y con posibilidad de automatización a lo largo de todo el proceso de transformación del látex, desde el material de partida hasta el producto acabado. Para ello, además es fundamental encontrar un sistema de caracterización

capaz de analizar las redes poliméricas tanto en dispersión acuosa (látex), así como en estado seco (artículo final), sin necesidad de manipular la muestra.

### 1.5. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Polímeros, I. d. C. y. T. d., Garrido, L., Ibarra, L. M., Marco, C. & Científicas, C. S. d. I. *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*. (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), 2004).
- 2 Roberts, A. D. *Natural Rubber Science and Technology*. (Oxford University Press, 1990).
- 3 Harper, C. A. & Petrie, E. M. *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. (Wiley, 2003).
- 4 Gronover, C. S., Wahler, D. & Prüfer, D. Natural rubber biosynthesis and physicochemical studies on plant derived latex. *Biotechnology of Biopolymers*, 75-88 (2011).
- 5 Tang, C. *et al.* The sucrose transporter HsSUT3 plays an active role in sucrose loading to laticifer and rubber productivity in exploited trees of *Hevea brasiliensis* (para rubber tree). *Plant, cell & environment* **33**, 1708-1720 (2010).
- 6 FAOSTAT. (FAO, 2015).
- 7 Kohjiya, S. & Ikeda, Y. *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. (Elsevier Science, 2014).
- 8 Rodgers, B. *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. (Taylor & Francis, 2004).
- 9 De, S. K. & White, J. R. *Rubber Technologist's Handbook*. (Rapra Technology Limited, 2001).
- 10 Dick, J. S. & Annicelli, R. A. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. (Hanser, 2001).
- 11 Royo, J. *Manual de Tecnología del Caucho*. 2 edn, (Consorcio Nacional de Industriales del Caucho).
- 12 Bhowmick, A. K. & Stephens, H. *Handbook of Elastomers, Second Edition*. (Taylor & Francis, 2000).
- 13 Choi, I. & Roland, C. Strain-crystallization of guayule and hevea rubbers. *Rubber chemistry and technology* **70**, 202-210 (1997).
- 14 Puskas, J. E., Gautriaud, E., Deffieux, A. & Kennedy, J. P. Natural rubber biosynthesis—A living carbocationic polymerization? *Progress in Polymer Science* **31**, 533-548 (2006).
- 15 Amnuayporn Sri, S., Sakdapipanich, J. & Tanaka, Y. Green strength of natural rubber: the origin of the stress-strain behavior of natural rubber. *Journal of applied polymer science* **111**, 2127-2133 (2009).
- 16 van Beilen, J. B. & Poirier, Y. Establishment of new crops for the production of natural rubber. *TRENDS in Biotechnology* **25**, 522-529 (2007).
- 17 Cornish, K., Wood, D. F. & Windle, J. J. Rubber particles from four different species, examined by transmission electron microscopy and electron-paramagnetic-resonance spin labeling, are found to consist of a homogeneous rubber core enclosed by a contiguous, monolayer biomembrane. *Planta* **210**, 85-96 (1999).
- 18 Tanaka, Y. Structure and biosynthesis mechanism of natural polyisoprene. *Progress in Polymer Science* **14**, 339-371 (1989).

- 19 Gautriaud, E. *REVIEW OF NATURAL RUBBER BIOSYNTHESIS AND SYNTHESIS OF MODEL INTERMEDIATES FOR THE PREPARATION OF A MACROINITIATOR FOR THE IN VITRO SYNTHESIS OF POLYISOBUTYLENE-POLYISOPRENE DIBLOCK COPOLYMER*, The University of Akron, (2006).
- 20 Puskas, J. E., Gautriaud, E., Deffieux, A. & Kennedy, J. P. Natural rubber biosynthesis -A living carbocationic polymerization? *Progress in Polymer Science* **31**, 533-548 (2006).
- 21 Wititsuwaannakul, D., Rattanapittayaporn, A., Koyama, T. & Wititsuwaannakul, R. Involvement of Hevea Latex Organelle Membrane Proteins in the Rubber Biosynthesis Activity and Regulatory Function. *Macromolecular Bioscience* **4**, 314-323, doi:10.1002/mabi.200300080 (2004).
- 22 Fernández Torres, A. Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgánicos. (2010).
- 23 Mooibroek, H. & Cornish, K. Alternative sources of natural rubber. *Applied Microbiology and Biotechnology* **53**, 355-365, doi:10.1007/s002530051627 (2000).
- 24 Tenenbaum, F. *Taylor's Encyclopedia of Garden Plants*. (Houghton Mifflin Company, 2003).
- 25 Cornish, K. Biochemistry of natural rubber, a vital raw material, emphasizing biosynthetic rate, molecular weight and compartmentalization, in evolutionarily divergent plant species. *Natural product reports* **18**, 182-189 (2001).
- 26 Singh, A. P., Wi, S. G., Chung, G. C., Kim, Y. S. & Kang, H. The micromorphology and protein characterization of rubber particles in *Ficus carica*, *Ficus benghalensis* and *Hevea brasiliensis*. *Journal of experimental botany* **54**, 985-992 (2003).
- 27 Yeang, H. Y., Arif, S. A. M., Yusof, F. & Sunderasan, E. Allergenic proteins of natural rubber latex. *Methods* **27**, 32-45 (2002).
- 28 Van Beilen, J. B. & Poirier, Y. Production of renewable polymers from crop plants. *The Plant Journal* **54**, 684-701 (2008).
- 29 Ram, A. *Fundamentals of Polymer Engineering*. (Springer US, 2013).
- 30 Lee, K.-W., Williams, M. C., Camps, J. J. & Pashley, D. H. Adhesion of endodontic sealers to dentin and gutta-percha. *Journal of Endodontics* **28**, 684-688 (2002).
- 31 Swanson, C., Buchanan, R. & Otey, F. Molecular weights of natural rubbers from selected temperate zone plants. *Journal of Applied Polymer Science* **23**, 743-748 (1979).
- 32 Loadman, J. *Tears of the Tree: The Story of Rubber - a Modern Marvel*. (Oxford University Press, 2014).
- 33 Barlow, C., Jayasuriya, S. & Tan, C. S. *The World Rubber Industry*. (Taylor & Francis, 2014).
- 34 ROCHA, J. MANUAL COMPLETO CULTIVO DEL CAUCHO.
- 35 Sethuraj, M. R. & Mathew, N. T. *Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology*. (Elsevier Science, 2012).
- 36 Blackley, D. C. *Polymer Latices*. (Springer Netherlands, 1997).
- 37 Rivano, F., Mattos, C. R. R., Guyot, J., Le Guen, V. & Garcia, D. in *Jornadas latinoamericanas del caucho natural*. 11 p. (11).
- 38 Annex, V. PEST RISK ANALYSIS FOR SOUTH AMERICAN LEAF BLIGHT (SALB) OF RUBBER (HEVEA). *Report of the twenty-fifth session of the Asia and Pacific Plant Protection Commission*, 85 (2007).
- 39 Cuellar, A. S., Galindo, L. C. & Díaz, J. C. Incidencia y severidad de *Microcyclus ulei* en una colección de caucho en la Amazonia colombiana. *Ingenierías & Amazonia* **3** (2010).
- 40 Sookmark, U. *et al.* Characterization of Polypeptides Accumulated in the Latex Cytosol of Rubber Trees Affected by the Tapping Panel Dryness Syndrome. *Plant and Cell Physiology* **43**, 1323-1333, doi:10.1093/pcp/pcf161 (2002).
- 41 Velásquez, S. & Giraldo, D. ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE CAUCHO NATURAL COLOMBIANO OBTENIDO DE TRES VARIEDADES CLONALES DE HEVEA BRASILIENSIS Y EVALUACIÓN DE SUS TIEMPOS ÓPTIMOS DE VULCANIZACIÓN.

- 42 Thomas, S., Chan, C. H., Pothan, L. A., Joy, J. & Maria, H. *Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites*. (Royal Society of Chemistry, 2013).
- 43 FAO. (ed FAO Forestry Department) (Rome (Italy), 2001).
- 44 Blume, A. Can rubber help against the greenhouse effect? (2014).
- 45 (Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA, Bogotá, Colombia, 2006).
- 46 Clavijo Ocampo, J. J. *El caucho natural, alternativa viable para tierras marginales cafeteras y cultivo promisorio para la sustitución manual de cultivos ilícitos*, Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- 47 Food & Nations, A. O. o. t. U. *Global forest resources assessment 2010: Main report*. (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2010).
- 48 Warren-Thomas, E., Dolman, P. M. & Edwards, D. P. Increasing Demand for Natural Rubber Necessitates a Robust Sustainability Initiative to Mitigate Impacts on Tropical Biodiversity. *Conservation Letters* (2015).
- 49 Ortiz, F. Informe de mercados: Caucho natural. (Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander von Humboldt, Bogota, Colombia, 2001).
- 50 Kennedy, S. Eco-Certification of Natural Rubber: Demand, Supply, and Potential Implications of Private Global Environmental Governance. *Critical Planning* **21** (2014).
- 51 Fox, J. & Castella, J.-C. Expansion of rubber (*Hevea brasiliensis*) in Mainland Southeast Asia: what are the prospects for smallholders? *The Journal of Peasant Studies* **40**, 155-170 (2013).
- 52 *Sustainable Natural Rubber Initiative (SNR-i)*, <[http://www.snr-i.org/news\\_details.php?nid=29](http://www.snr-i.org/news_details.php?nid=29)> (2015).
- 53 Lee Peluso, N. What's Nature Got To Do With It? A Situated Historical Perspective on Socio-natural Commodities. *Development and change* **43**, 79-104 (2012).
- 54 Meyer, T. & Keurentjes, J. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. (Wiley, 2005).
- 55 Goodman, R. M. *Encyclopedia of Plant and Crop Science (Print)*. (Taylor & Francis, 2004).
- 56 Kole, C. *Technical Crops*. (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- 57 Ciesielski, A. & Limited, R. T. *An Introduction to Rubber Technology*. (Rapra Technology Limited, 1999).
- 58 Douangsavanh, L., Thammavong, B. & Noble, A. D. *Meeting Regional and Global Demands for Rubber: A Key to Poverty Alleviation in Lao PDR*. (Sustainable Mekong Research Network (Sumernet) Bangkok, 2008).
- 59 Mortensen, A. *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. (Elsevier Science, 2006).
- 60 Limited, R. T. *Latex 2002*. (iSmithers Rapra Publishing, 2002).
- 61 Dick, J. S. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. (Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2014).
- 62 Jacob, J., Prévot, J., Sainte Beuve, J., Bonfils, F. & Livonniere, H. d. The concentrated natural latex sector: From latex vessel to surgical glove. *Plantations Recherche Developpement* **2**, 31-40 (1995).
- 63 Winsunthorn, S. *et al.* Comparative study of the elasticity and permeability of vulcanized films made with skim and cream natural rubber latex. *Journal of applied polymer science* **108**, 960-968 (2008).
- 64 Burton, I. Report on reports: Our common future: The world commission on environment and development. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* **29**, 25-29 (1987).
- 65 Monroy Rivera, C. R., Aguirre Calderón, Ó. A. & Jiménez Pérez, J. Productividad maderable de *Hevea brasiliensis* Muell. Arg., en Veracruz, México. *Ciencia UANL* **9** (2006).
- 66 Jones, K. P. Natural rubber as a green commodity- Part II. *Rubber Developments* **47** (1994).

- 67 Paster, M., Pellegrino, J. L. & Carole, T. M. in *Industrial bioproducts; today and tomorrow* (DOE-EERE, 2003).
- 68 Harper, D. (Web page, 2001-2005).
- 69 Blackley, D. C. *Polymer Latices, Science and technology. Volume 1: Fundamental principles*. 2 edn, (Chapman & Hall, 1997).
- 70 Cornish, K. & Xie, W. Natural rubber biosynthesis in plants: rubber transferase. *Methods in enzymology* **515**, 63-82 (2011).
- 71 Ko, J.-H., Chow, K.-S. & Han, K.-H. Transcriptome analysis reveals novel features of the molecular events occurring in the laticifers of *Hevea brasiliensis* (para rubber tree). *Plant Molecular Biology* **53**, 479-492, doi:10.1023/B:PLAN.0000019119.66643.5d (2003).
- 72 Oh, S. K. *et al.* Isolation, Characterization, and Functional Analysis of a Novel cDNA Clone Encoding a Small Rubber Particle Protein from *Hevea brasiliensis*. *Journal of Biological Chemistry* **274**, 17132-17138, doi:10.1074/jbc.274.24.17132 (1999).
- 73 Hagel, J. M., Yeung, E. C. & Facchini, P. J. Got milk? The secret life of laticifers. *Trends in Plant Science* **13**, 631-639 (2008).
- 74 Seetang-Nun, Y., Sharkey, T. D. & Suvachittanont, W. Molecular cloning and characterization of two cDNAs encoding 1-deoxy-d-xylulose 5-phosphate reductoisomerase from *Hevea brasiliensis*. *Journal of Plant Physiology* **165**, 991-1002 (2008).
- 75 da Costa, B. M. T., Keasling, J. D. & Cornish, K. Regulation of Rubber Biosynthetic Rate and Molecular Weight in *Hevea brasiliensis* by Metal Cofactor. *Biomacromolecules* **6**, 279-289, doi:10.1021/bm049606w (2004).
- 76 Asawatreratanakul, K. *et al.* Molecular cloning, expression and characterization of cDNA encoding cis-prenyltransferases from *Hevea brasiliensis*. *European Journal of Biochemistry* **270**, 4671-4680, doi:10.1046/j.1432-1033.2003.03863.x (2003).
- 77 Cornish, K. & Scott, D. J. Biochemical regulation of rubber biosynthesis in guayule (*Parthenium argentatum* Gray). *Industrial crops and products* **22**, 49-58 (2005).
- 78 Sando, T. Histochemical study of detailed laticifer structure and rubber biosynthesis-related protein localization in *Hevea brasiliensis* using spectral confocal laser scanning microscopy. *Planta* **230**, 215-225 (2009).
- 79 Ong, E. Characterization of new latex-timber clones of natural rubber. *Journal of applied polymer science* **78**, 1517-1520 (2000).
- 80 Encarta, E. Microsoft Encarta 2008. *Microsoft Corporation* (2007).
- 81 Blackley, D. C. *Polymer Latices, Science and technology. Volume 2: Types of Latices*. 2 edn, (Chapman & Hall, 1997).
- 82 Cacioli, P. Introduction to latex and the rubber industry. *Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique* **37**, 1173-1176 (1997).
- 83 Dekker, P. Contributions to the Analysis of Rubber. II. The Qualitative Determination of the Serum Components of Raw Rubber and of Vulcanized Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **10**, 716-724, doi:10.5254/1.3539025 (1937).
- 84 Jr., L. L. H. in *LATEX DE NEOPRENO* (DUPONT).
- 85 Walpalage, S., Ganga, I. & Silva, K. Development of correlation between potassium hydroxide number and conductivity of concentrated natural rubber latex. *Journal of applied polymer science* **107**, 1066-1070 (2008).
- 86 Valentín, J. L. *Empleo de la sepiolita original y tratada térmicamente en compuestos de caucho. Efecto de su modificación superficial con agentes de acoplamiento*, Universidad complutense de madrid, (2005).
- 87 Schlögl, S., Temel, A., Schaller, R., Holzner, A. & Kern, W. Characteristics of the photochemical prevulcanization in a falling film photoreactor. *Journal of Applied Polymer Science* **124**, 3478-3486 (2012).

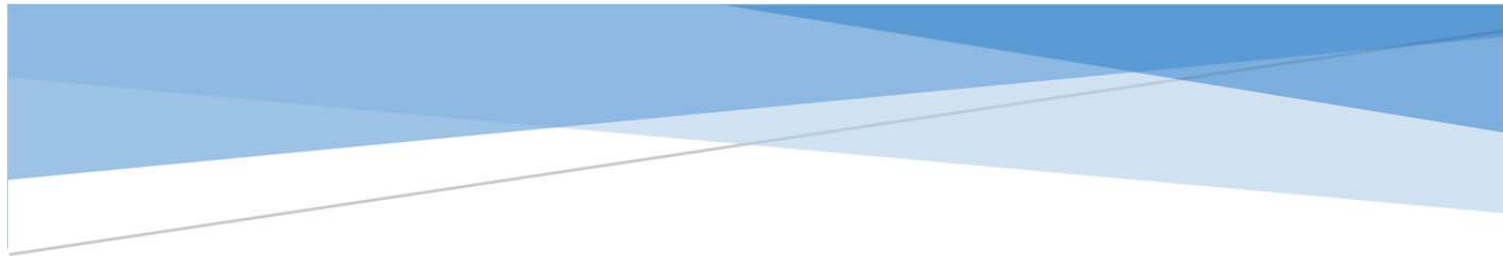
- 88 Putkiewicz, W. Pre vulcanized natural rubber (NR) latex compounds. *Pol. Polimery* **38**, 330-337 (1993).
- 89 Seymour, F. B. *Pioneers in Polymer Science*. (Springer Netherlands, 2012).
- 90 BERNAL, M. D. P. P. *VULCANIZACIÓN DE CAUCHOS INSATURADOS CON AZUFRE* Doctor thesis, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, (2010).
- 91 González, L., Rodríguez, A. & Marcos-Fernández, A. Peroxide crosslinking of diene rubbers. *Recent Res. Devel. in Polymer Science* **2**, 485-508 (1998).
- 92 Patai, S. *The Chemistry of Peroxides*. (John Wiley & Sons Ltd., 1983).
- 93 Blackley, D. C. *Polymer Latices, Science and technology. Volume 3: Applications of Latices*. 2 edn, (Chapman & Hall, 1997).
- 94 Peethambaran, N. & George, T. K. Effect of prevulcanisation of natural rubber latex on the chemical and physical properties of latex thread. *Journal of Applied Polymer Science* **40**, 1627-1636 (1990).
- 95 Anderson, C. D. & Daniels, E. S. *Emulsion Polymerisation and Latex Applications*. (Rapra Technology Limited, 2003).
- 96 David Hill, SSL International plc, UK. in *IRC 2005* (2005).
- 97 Zin, W. Semi industrial scale RVNRL preparation, products manufacturing and properties. *Radiation Physics and Chemistry* **52**, 611-616 (1998).
- 98 Said, M. M., Pendle, T. D. & Blackley, D. C. Peroxide prevulcanization of natural rubber latex. *Journal of Natural Rubber Research* **5**, 27-40 (1990).
- 99 Gorton, A. D. T. The production and properties prevulcanized natural rubber latex. *NR Technology* **10**, 9-20 (1979).
- 100 Bodar, C. W., Pronk, M. E. & Sijm, D. T. The European Union risk assessment on zinc and zinc compounds: the process and the facts. *Integrated Environmental Assessment and Management* **1**, 301-319 (2005).
- 101 Gazeley, K. F. Peroxide vulcanization of latex. (MRPRA, 1965).
- 102 Davies, R. T. & Gazeley, K. F. Peroxide prevulcanization of natural rubber latex with t-butyl hydroperoxide. *Journal of Natural Rubber Research* **8**, 176-189 (1993).
- 103 Ma'zam MD. Said, T. D. P., D.C. Blackeley. Kinetics of decomposition of tert-butyl peroxyisobutirate during vulcanisation of natural rubber latex. *journal of natural rubber research* **6** (1991).
- 104 Schlögl, S. *et al.* Photo-vulcanization using thiol-ene chemistry: Film formation, morphology and network characteristics of UV crosslinked rubber latices. *Polymer* **55**, 5584-5595 (2014).
- 105 Makuuchi, K. & Cheng, S. *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*. (Wiley, 2012).
- 106 Tangboriboonrat, P. & Lerthititkul, C. Morphology of natural rubber latex particles prevulcanised by sulphur and peroxide systems. *Colloid and Polymer Science* **280**, 1097-1103 (2002).
- 107 Haque, M., Makuuchi, K., Mitomo, H., Yoshii, F. & Ikeda, K. 333-339 A New Trend in Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with a Low Energy Electron Beam. *Polymer journal* **37** (2005).
- 108 Chirinos, H., Yoshii, F. & Makuuchi, K. Natural rubber latex using gamma rays and electron beam radiation: Crosslinking parameters. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* **60** (2007).
- 109 Taylor, J. S. & Erkek, E. Latex allergy: Diagnosis and management. *Dermatologic Therapy* **17**, 289-301 (2004).
- 110 Kam, P. C. A., Lee, M. S. M. & Thompson, J. F. Latex allergy: An emerging clinical and occupational health problem. *Anaesthesia* **52**, 570-575 (1997).
- 111 T., R.-H. M. S. I. R. P. M. R. B. Latex allergy: State of the art. 2003 **29**, 176-184 (2003).
- 112 Cabildo Miranda, M. P., García Fraile, A., López García, C. & Santa María Gutiérrez, M. D. *Química Orgánica*. 1 edn, (Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1999).

- 113 Masuda, M. *et al.* Formation of N-nitrosamines and N-nitramines by the reaction of secondary amines with peroxyxynitrite and other reactive nitrogen species: comparison with nitrotyrosine formation. *Chemical research in toxicology* **13**, 301-308 (2000).
- 114 Torre Morín, F. S. M., I.; Robaina García, J. C. . ALERGIA AL LÁTEX Y DERIVADOS DEL CAUCHO. *BSCP Can Ped* **26** (2002).
- 115 Esmeralda Salazar de Plaza , E. P. H. ALERGIA AL LÁTEX. *Acta Odontológica Venezolana* **39** (2001).
- 116 Warshaw, E. M. Latex allergy. *Journal of the American Academy of Dermatology* **39**, 1-26 (1998).
- 117 Nutter, A. F. Contact urticaria to rubber. *British Journal of Dermatology* **101**, 597-598 (1979).
- 118 Rolland, J. M. & O'Hehir, R. E. Latex allergy: A model for therapy. *Clinical and Experimental Allergy* **38**, 898-912 (2008).
- 119 Deval, R., Ramesh, V., Prasad, G. B. K. S. & Jain, A. Natural rubber latex allergy. *Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology* **74**, 304-310 (2008).
- 120 Jennings, L. M. Latex allergy: another real Y2K issue. *Rehabilitation nursing : the official journal of the Association of Rehabilitation Nurses* **24** (1999).
- 121 Raulf-Heimsoth, M. *et al.* Quantitative analysis of immunoglobulin E reactivity profiles in patients allergic or sensitized to natural rubber latex (*Hevea brasiliensis*). *Clinical and Experimental Allergy* **37**, 1657-1667 (2007).
- 122 Conde-Salazar, L. Urticaria alérgica de contacto al latex (uac). *DERMATOLOGÍA PERUANA* **10**, 104-114 (2000).
- 123 Yunginger, J. W. Latex-associated anaphylaxis. *Immunology and Allergy Clinics of North America* **21**, 669-677 (2001).
- 124 Ownby, D. R., Tomlanovich, M., Sammons, N. & McCullough, J. Anaphylaxis associated with latex allergy during barium enema examinations. *American Journal of Roentgenology* **156**, 903-908 (1991).
- 125 Gerber, A. C., Jorg, W., Zbinden, S., Seger, R. A. & Dangel, P. H. Severe intraoperative anaphylaxis to surgical gloves: Latex allergy, an unfamiliar condition. *Anesthesiology* **71**, 800-802 (1989).
- 126 Park, C. K., Choi, J. H., Kim, H. O., Park, C. W. & Lee, C. H. A case of latex anaphylactic shock during operation. *Korean Journal of Dermatology* **46**, 241-244 (2008).
- 127 Swartz, J., Braude, B. M., Gilmour, R. F., Shandling, B. & Gold, M. Intraoperative anaphylaxis to latex. *Canadian Journal of Anaesthesia* **37**, 589-592 (1990).
- 128 Nguyen, D. H. *et al.* Intraoperative cardiovascular collapse secondary to latex allergy. *Journal of Urology* **146** (1991).
- 129 Axelsson, J. G. K., Johansson, S. G. O. & Wrangsjö, K. IgE-mediated anaphylactoid reactions to rubber. *Allergy: European Journal of Allergy and Clinical Immunology* **42**, 46-50 (1987).
- 130 Woodard, C. R., Edlich, R. F., Pine, S. A. & Lin, K. Y. Hazards of powder on surgical and examination gloves: A collective review. *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants* **11**, 15-27 (2001).
- 131 Quirce, S. *et al.* Quantified environmental challenge with absorbable dusting powder aerosol from natural rubber latex gloves. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* **111**, 788-794 (2003).
- 132 Tarlo, S. M., Sussman, G., Contala, A. & Swanson, M. C. Control of airborne latex by use of powder-free latex gloves. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* **93**, 985-989 (1994).
- 133 Liss, G. M. & Tarlo, S. M. Natural rubber latex-related occupational asthma: Association with interventions and glove changes over time. *American Journal of Industrial Medicine* **40**, 347-353 (2001).

- 134 Beezhold, D. H., Reschke, J. E., Allen, J. H., Kostyal, D. A. & Sussman, G. L. Latex protein: a hidden "food" allergen? *Allergy and asthma proceedings : the official journal of regional and state allergy societies* **21**, 301-306 (2000).
- 135 Ameratunga, R., Ameratunga, S., Crooks, C. & Simmons, G. Latex glove use by food handlers: The case for nonlatex gloves. *Journal of Food Protection* **71**, 2334-2338 (2008).
- 136 Blanco, C., Carrillo, T., Castillo, R., Quiralte, J. & Cuevas, M. Latex allergy: Clinical features and cross-reactivity with fruits. *Annals of Allergy* **73**, 309-314 (1994).
- 137 M. Anda, B. G., E. Lasa, E. Arroabarren, S. Garrido, S.Echechipía Latex allergy. Clinical manifestations in the general population and reactivity crossed with foodstuffs. **26** (2003).
- 138 Ahlroth, M. *et al.* Cross-reacting allergens in natural rubber latex and avocado. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* **96**, 167-173 (1995).
- 139 Ibero, M., Castillo, M. J. & Pineda, F. Allergy to cassava: A new allergenic food with cross-reactivity to latex. *Journal of Investigational Allergology and Clinical Immunology* **17**, 409-412 (2007).
- 140 Perkin, J. E. The latex and food allergy connection. *Journal of the American Dietetic Association* **100**, 1381-1384 (2000).
- 141 Salcedo, G., Diaz-Perales, A. & Sanchez-Monge, R. The role of plant panallergens in sensitization to natural rubber latex. *Current opinion in allergy and clinical immunology* **1**, 177-183 (2001).
- 142 Posch, A. *et al.* Class I endochitinase containing a hevein domain is the causative allergen in latex-associated avocado allergy. *Clinical and Experimental Allergy* **29**, 667-672 (1999).
- 143 Torre Morín, F., Sánchez Machín, I. & Robaina García, J. C. Alergia al látex y derivados del caucho. *BSCP Can Ped* **26**, 2-3 (2002).
- 144 Leis-Dosil, V. M., Campos-Domínguez, M., Zamberk-Majlis, P. E., Suañez-Fernández, R. M. & Lázaro-Ochaita, P. Erythema multiforme-like eruption due to carbamates and thiuram. *Allergologia et Immunopathologia* **34**, 121-124 (2006).
- 145 Wyss, M., Elsner, P., Wuthrich, B. & Burg, G. Allergic contact dermatitis from natural latex without contact urticaria. *Contact Dermatitis* **28**, 154-156 (1993).
- 146 Sasseville, D., Al-Sowaidi, M. & Moreau, L. Cross-reactions between xanthates and rubber additives. *Dermatitis* **18**, 150-154 (2007).
- 147 Sasseville, D., Muhn, C. Y. & Al-Sowaidi, M. Occupational Allergic Contact Dermatitis from Xanthates and Carbamates in Mining Processes. *American Journal of Contact Dermatitis* **14**, 166-168 (2003).
- 148 Martin, J. A., Hughes, T. M. & Stone, N. M. 'Black henna' tattoos: An occult source of natural rubber latex allergy? *Contact Dermatitis* **52**, 145-146 (2005).
- 149 Pazzaglia, M. & Tosti, A. Allergic contact dermatitis from 3-iodo-2-propynyl-butylcarbamate in a cosmetic cream. *Contact Dermatitis* **41**, 290 (1999).
- 150 Kruis-De Vries, M. H., Coenraads, P. J. & Nater, J. P. Allergic contact dermatitis due to rubber chemicals in haemodialysis equipment. *Contact Dermatitis* **17**, 303-305 (1987).
- 151 Katial, R. K. Cockroach allergy. *Immunology and Allergy Clinics of North America* **23**, 483-499 (2003).
- 152 Saunders, H. & Watkins, F. Allergic contact dermatitis due to thiuram exposure from a fungicide. *Australasian Journal of Dermatology* **42**, 217-218 (2001).
- 153 M.P. Avellaner, M. P. R., C. Blanco, A. Chapa. Protocolo de actuación ante pacientes con alergia al látex. *Nuevo Hospital* (2002).
- 154 Ranta, P. M. & Ownby, D. R. A Review of Natural-Rubber Latex Allergy in Health Care Workers. *Clinical Infectious Diseases* **38**, 252-256 (2004).
- 155 Brehler, R. & Kul`tting, B. Natural rubber latex allergy: A problem of interdisciplinary concern in medicine. *Archives of Internal Medicine* **161**, 1057-1064 (2001).



- 156 Agarwal, S. & Gawkrödger, D. J. Latex allergy: A health care problem of epidemic proportions. *European Journal of Dermatology* **12**, 311-315 (2002).
- 157 E. Salazar de Plaza, E. E. P. H. Alergia al látex. **39** (2001).
- 158 Mancebo Aragoneses, L. *et al.* Alergia al látex: preparación de un equipo libre de látex para pacientes alérgicos. *Emergencias* **11**, 235-239 (1999).
- 159 Valentín, J. L., Carretero-González, J., Mora-Barrantes, I., Chassé, W. & Saalwächter, K. Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber. *Macromolecules* **41**, 4717-4729, doi:10.1021/ma8005087 (2008).



# **CAPÍTULO 2**

## **FORMULACIÓN DE REFERENCIA**



## 2.1. INTRODUCCIÓN

La primera etapa de esta tesis doctoral consistió en realizar una prevulcanización basada en donadores de azufre y en la caracterización de los filmes obtenidos por diferentes técnicas. Las propiedades de estos materiales se encuentran optimizadas para su uso industrial y por tanto servirán como referencia a lo largo de toda esta tesis doctoral tanto para el desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural (capítulo 3) como de nuevos métodos de caracterización basados en la aplicación de la resonancia magnética nuclear en el dominio del tiempo (capítulo 4).

Gran parte del trabajo realizado en este capítulo se sustenta en la experiencia y resultados previos que se obtuvieron gracias al desarrollo de proyectos de investigación financiados por la industria del sector. En esta etapa previa al inicio de esta tesis doctoral se diseñaron y optimizaron las técnicas instrumentales y los procedimientos analíticos que se utilizarán a lo largo de este trabajo de investigación para obtener un mayor conocimiento de la relación estructura-propiedades de este material en sus diferentes etapas de fabricación.

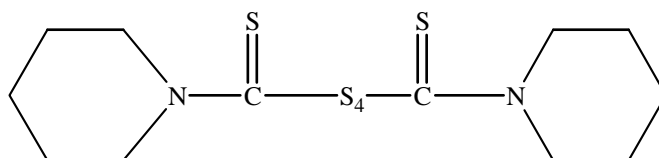
## 2.2. FORMULACIÓN DE REFERENCIA

La formulación de referencia de esta tesis doctoral se encuentra optimizada para alcanzar los requerimientos mecánicos y resistencia al envejecimiento necesarios para la fabricación industrial de artículos por inmersión ("*dipping*"). Sin embargo, esta formulación contiene acelerantes susceptibles de formar N-nitrosaminas, y de provocar alergias tipo IV y dermatitis irritativa. En la tabla 1 se describe la formulación de referencia, en la cual, las cantidades de los diferentes ingredientes están referenciadas a partes por cien de caucho, "ppcc".

<b>FORMULACIÓN DE REFERENCIA</b>		<b>ppcc</b>
<b><i>Tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT)</i></b>		<b>1.2</b>
<b><i>Di-n-butilditiocarbamato de zinc (ZDBC)</i></b>		<b>0.8</b>
<b><i>Óxido de zinc</i></b>		<b>0.6</b>
<b><i>Caprilato potásico</i></b>		<b>0.2</b>
<b><i>Hidróxido potásico</i></b>		<b>0.4</b>
<b><i>Wingstay-L</i></b>		<b>0.5</b>

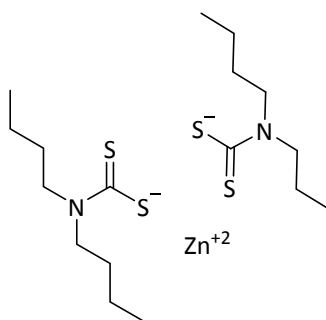
Tabla 1. Formulación de referencia (FR)

Esta formulación está basada en DPTT (*Tetrasulfuro de dipentametiltiuram*, ver Ilustración 1) como acelerante principal y donador de azufre. Este acelerante es especialmente adecuado en la prevulcanización de látex de caucho natural para procesos de inmersión, por varias razones. En primer lugar, el DPTT presenta una cinética de vulcanización a temperaturas menores de 70°C muy cercana a la que podríamos considerar “ideal”: **a)** un tiempo de inducción suficientemente largo para poder considerarlo un proceso seguro. Además, se puede modificar el tiempo de inducción controlando la cantidad de acelerantes o añadiendo los acelerantes adecuados; **b)** una vez superado este periodo, entrecruza muy rápidamente, lo que supone un menor tiempo y gasto de energía; **c)** la reversión por debajo de 100°C es mínima, por lo que no se necesita un control riguroso del tiempo de reacción para evitar efectos perjudiciales en las propiedades mecánicas del producto terminado.



*Ilustración 1. Molécula de DPTT.*

El acelerante secundario es el Di-n-butilditiocarbamato de zinc (ZDBC, ver Ilustración 2), que posee especial sinergia con el DPTT, y que está especialmente indicado para prevulcanizar látex de caucho natural debido a la mejor transparencia que exhiben los artículos vulcanizados con este tipo de acelerantes<sup>1</sup>.



*Ilustración 2. Molécula de ZDBC*

En esta formulación se usan como únicos agentes entrecruzantes el DPTT y el ZDBC que son donadores de azufre. Estas moléculas son capaces de proporcionar azufre activo durante el proceso de vulcanización, responsable de la formación de enlaces sulfídicos<sup>2</sup> entre las macromoléculas de caucho. La principal ventaja de esta formulación, frente a las basadas en azufre y acelerantes, es su mayor resistencia al envejecimiento térmico. Al no añadir azufre en la formulación, la concentración de entrecruzamientos mono y disulfuro es mayoritaria frente a los enlaces polisulfuro (característicos de los sistemas convencionales basados en azufre y acelerantes), y por lo tanto, más resistentes al calor<sup>1</sup>.

El principal problema del DPTT y del ZDBC es que tienen dos aminas terciarias por cada molécula, las cuales pueden descomponerse y originar aminas secundarias, las cuales son consideradas las principales responsables de la aparición de las N-nitrosaminas. Asimismo, estas dos familias de acelerantes son conocidas por causar alergias tipo IV y dermatitis de contacto irritativa.

Como antioxidante se utilizó Wingstay-L, perteneciente a la familia de los polifenoles. Este antioxidante es un producto de la reacción entre un derivado del p-cresol y el dicitopentadieno, y está altamente recomendado para sistemas de vulcanización basados en donadores de azufre para el látex de caucho natural. Además, no produce color en los artículos finales y proporciona muy buena transparencia. La adición de este antioxidante permite retener la apariencia y propiedades elásticas durante el almacenamiento. Además la protección contra el envejecimiento está contrastada<sup>3,4</sup> y según el fabricante está especialmente indicado para artículos médicos, tales como guantes quirúrgicos.

Finalmente, en las formulaciones de látex elastoméricos el surfactante o surfactantes se eligen de acuerdo con el uso del artículo final que se fabrique a partir de látex prevulcanizado. En este trabajo se eligió el caprilato potásico, dado que este jabón aniónico, es muy adecuado para formulaciones que se usan en la fabricación de artículos por inmersión debido a que mejora la estabilidad mecánica de la mezcla de látex y carece de toxicidad.

## 2.3. EXPERIMENTAL

### 2.3.1. Materiales

Los materiales que se utilizaron para preparar la formulación de referencia fueron los siguientes:

Se utilizó un látex de caucho natural comercial concentrado de alto contenido en amoníaco HA (*“High ammonia”*) doble centrifugado procedente de Guatemala, con un contenido en sólidos de 62,66 % y un contenido en caucho de 62.31% de acuerdo a la norma ISO 2002.

El caprilato potásico, la caseína (Sigma), y el compuesto Darvan 1 (Vanderbilt) fueron utilizados como surfactantes, mientras que el hidróxido potásico (85% v/v suministrado por Panreac) fue empleado como co-surfactante en la dispersión coloidal.

Los acelerantes empleados para la vulcanización fueron el Tetrasulfuro de dipentametiltiuram, DPTT (Lanxess, Leverkusen, Alemania) y el di-n-butilditiocarbamato de zinc, ZDBC (Rhenogran), utilizando el óxido de Zinc (suministrado por Bayer) como activador de la vulcanización. El antioxidante que se utilizó en estas formulaciones fue Winstay-L de Eliokem.

Se utilizaron polvos de talco comerciales Evans para conseguir desmoldar de las placas de vidrio los filmes preparados a partir del látex de caucho natural. Finalmente, para realizar los ensayos de hinchamiento en el equilibrio se utilizó Tolueno con grado de análisis de la casa Merck.

### 2.3.2. Preparación de dispersiones

En esta sección se describen algunos aspectos generales para la preparación de dispersiones en base acuosa y el método que se siguió para preparar la dispersión del sistema de vulcanización de la formulación de referencia. Este es un aspecto esencial dentro de la tecnología del látex y una de las mayores dificultades a la hora de preparar las formulaciones para la prevulcanización del látex de caucho natural.

### **2.3.2.1. Principios generales de soluciones acuosas, dispersiones y emulsiones para formulaciones de Látex**

Salvo en contadas excepciones, como puede ser la adición de cargas secas para ciertos compuestos de látex en la manufactura de espumas, los ingredientes de una mezcla de látex elastoméricos se añaden como soluciones acuosas (si son sólidos o líquidos solubles en agua), como dispersiones (si son sólidos insolubles en agua), y como emulsiones (si son líquidos insolubles en agua)<sup>5</sup>.

Algunos principios generales<sup>6</sup> de soluciones acuosas, dispersiones y emulsiones para la adición al látex son los siguientes:

- **Tamaño de partícula:** El tamaño de partícula de la dispersión debería ser en la medida de lo posible lo más similar al tamaño de partícula de las macromoléculas que conforman el látex al cual va a ser añadido. La primera consideración que se puede hacer, que es la base de este principio, es la asunción de que las partículas de caucho y los ingredientes de la mezcla deberían ser capaces de mezclarse íntimamente cuando se separa una fase sólida de la mezcla de látex. La segunda consideración es que la sedimentación de los ingredientes de la dispersión durante el almacenamiento probablemente es reducida al mínimo si el tamaño de partícula es disminuido al típico de la partícula de caucho en el látex. Generalmente se acepta que las partículas en las dispersiones de sólidos deberían tener diámetros menores de 5 micras, y preferentemente en el rango de 1 a 2 micras.

En este sentido, Gorton y Pendle estudiaron los efectos del tamaño de partícula de las dispersiones de compuestos insolubles en agua y el rendimiento de estos ingredientes en mezclas de látex de caucho natural preservado con amoníaco. La conclusión que obtuvieron fue que en el rango de tamaños de partícula estudiado, el tamaño de partícula de las dispersiones de azufre y acelerantes no tenía un efecto significativo en el proceso de vulcanización de depósitos de látex a temperaturas comprendidas entre 100 y 120°C, o sobre el progreso de la prevulcanización del látex a 60°C. Así mismo se observó que tampoco tenía un efecto significativo en las propiedades físicas de los mismos.

Estas y otras observaciones reportadas también por Gorton y Pendle indican que el contacto directo entre las partículas de látex e ingredientes de la vulcanización no es un requisito necesario para la vulcanización, ya sea en estado coagulado o en estado de látex. Estos investigadores concluyen que la importancia de usar ingredientes finamente dispersados en la tecnología del látex ha sido sobre enfatizado en el pasado.



- **Estabilidad coloidal:** La estabilidad coloidal de las dispersiones y emulsiones debería ser comparable a la de los látex a los cuales van a ser añadidos. Además es deseable que el sistema de estabilización sea similar porque si no es así pueden ocurrir interacciones adversas con la consecuente desestabilización coloidal del sistema. También se pueden manifestar interacciones menos drásticas como marcados incrementos en la viscosidad y tolerancia reducida a influencias desestabilizadoras tanto mecánicas como químicas. En lo concerniente a la adición de soluciones hay que asegurar una compatibilidad coloidal entre estas y el látex al cual va a ser añadida, porque se pueden disolver sustancias que afecten negativamente a la estabilidad coloidal del látex o modifiquen la naturaleza de la doble capa eléctrica en la superficie de la partícula de látex.

- **pH y fuerza iónica:** El pH y la fuerza iónica de las soluciones, dispersiones y emulsiones debería ser también, en la medida de lo posible, lo más parecido posible al del látex al cual van a ser añadidos. Así se minimiza la posible desestabilización coloidal de látex de acuerdo con estas perturbaciones.

#### ***2.3.2.2. Preparación de la dispersión para la formulación de referencia***

Las dispersiones se prepararon en un molino de bolas, un dispositivo clásico y muy eficaz para preparar dispersiones con un tamaño de partícula apropiado<sup>7,8</sup> (en el rango de unas pocas micras) para los objetivos de esta tesis doctoral.

El molino de bolas consiste en un dispositivo mecánico en el que se coloca un recipiente cilíndrico con revestimiento interior cerámico, lleno hasta aproximadamente la mitad con bolas de porcelana de distintos tamaños. El número de bolas, así como sus tamaños se calculan a través de la fórmula facilitada por el fabricante, según la cantidad de dispersión que se quiera preparar. Al girar, estas bolas, chocan unas contra otras en un movimiento en cascada, produciendo la trituración y la dispersión de los ingredientes.

Para dispersar los componentes de la mezcla en la prevulcanización de referencia se utilizaron caseína y Darvan 1, así como hidróxido potásico y agua destilada. Todos estos ingredientes se mezclaron en las proporciones adecuadas para hacer 60 gramos de dispersión, ya que los contrapesos del molino marca Retsch® (modelo S-100), que hace girar el molino con un movimiento parecido al de precesión, se dispusieron para tal cantidad.

El tiempo que se mantuvo el molino con agitación fue de 9 minutos, a 450 revoluciones por minuto. Estas condiciones fueron optimizadas en trabajos anteriores por el *Departamento de Ciencia y Tecnología de Elastómeros del CSIC*, para conseguir un tamaño de partícula y una estabilidad coloidal adecuadas para los objetivos de esta tesis doctoral.

Una vez pasado el tiempo de molienda, se extrajo el contenido del molino, que se vació a un recipiente donde se mantuvo cerrado con agitación magnética hasta el momento de su utilización.

### 2.3.3. Preparación de filmes

Los filmes se prepararon por colada o “*casting*” en lugar de por inmersión (“*dipping*”), debido a que este último proceso requiere controlar una gran cantidad de parámetros de procesado, como velocidad y ángulo de extracción de los moldes del baño de látex, velocidad de rotación de estos y su geometría, velocidad de recirculación del látex en los baños para evitar la coagulación en la superficie del baño (“*natas*”) y espumas (por inclusión de aire en el seno de los tanques), temperatura del látex y de los moldes, tiempo de residencia de los moldes en el baño, etc. Estos parámetros son esenciales para un rendimiento óptimo en la fabricación industrial de artículos, pero dejando a un lado su forma y tamaño, los artículos de látex de paredes delgadas obtenidos por inmersión, tales como guantes o preservativos, son básicamente filmes de caucho natural vulcanizados. Por lo tanto para nuestro estudio era igualmente válido el proceso por casting y no se introducían otras variables que hubieran complicado el estudio de manera considerable.

Para la preparación de los filmes, ya sea de látex prevulcanizado o sin prevulcanizar, primero se añade es un colorante a los viales que contienen el látex refrigerado. Este colorante no tiene ningún efecto sobre las propiedades de los materiales pero aportan la coloración necesaria a estas películas que permite la caracterización del grado de entrecruzamiento de estos compuestos por hinchamiento en el equilibrio. Si no están coloreados, los filmes hinchados son prácticamente transparentes y no se distinguen adecuadamente cuando están sumergidos en tolueno. A continuación se agitan los viales y se dejan reposar para que se expulse el aire que haya quedado atrapado en el seno del látex. Los filmes se prepararon en placas de vidrio de 30x30x0.5 cm donde el látex se extendía dentro de un molde de plástico con forma de marco cuadrado con la ayuda de un útil preparado para tal fin, formando una delgada capa delgada de látex (ver ilustración 3).

Una vez los filmes se han secado, ya sea en el horno o a temperatura ambiente, para desmoldarlos es necesario espolvorearlos con un lubricante sólido, ya que de lo contrario pueden pegarse partes del mismo film entre sí, o pegarse diferentes filmes. En nuestro caso se utilizaron polvos de talco, por su gran efectividad para este cometido.

De cada muestra de látex sacada del reactor se prepararon varios filmes, uno para las medidas de la densidad de entrecruzamiento por hinchamiento, y los demás, para la determinación de las propiedades mecánicas; que sufrieron distintos tratamientos de lavado y secado. Asimismo, se prepararon otros sin colorante para la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los filmes preparados por este método tenían aproximadamente 0,2 mm de espesor.



*Ilustración 3. Ejemplo de filmes preparados*

#### **2.3.4. Prevulcanización**

Para realizar la prevulcanización del látex natural, tanto en el caso de la formulación de referencia como aquellas desarrolladas posteriormente a lo largo de este trabajo, se utilizó un reactor encamisado de 500 ml de capacidad fabricado con vidrio Pirex®. Este reactor se conectó mediante tuberías de goma a un baño termostático, que se reguló adecuadamente para conseguir una temperatura de 60°C en el interior del reactor en el caso de la formulación

de referencia. La agitación se consiguió mediante un agitador de palas de vidrio conectado a un motor de agitación.

El látex se introdujo en el reactor con agitación moderada (sin producir vórtice) a temperatura ambiente; a continuación, cuando se atemperó y su temperatura se mantuvo estable a 60°C, se adicionó la cantidad correspondiente de la dispersión anteriormente preparada con el resto de ingredientes de la formulación. Asimismo, se añadió la cantidad de agua destilada necesaria para rebajar el contenido en sólidos de la mezcla hasta un 51,5%.

Para el estudio del proceso de prevulcanización, se obtuvieron diferentes alícuotas de látex a intervalos de tiempo regulares por la boca del reactor mediante una pipeta. Estas muestras fueron introducidas en viales de 10 ml, que fueron enfriados rápidamente en un baño de agua-hielo y después mantenidos con refrigeración hasta su utilización.

#### **2.3.5. Medida de las propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas de los filmes prevulcanizados se midieron a través de su resistencia a la tracción en un dinamómetro universal Instron® modelo 3366 (ver Ilustración 4), utilizando mordazas de pinzas Wallace® modelo X17. De acuerdo con la norma ISO 37, se usaron probetas tipo halterio de 30 mm de largo y 4 mm de ancho en su sección más estrecha.



*Ilustración 4. Dinamómetro universal Instron®*

Se registraron los módulos a 100, 300 y 500% de elongación, así como la tensión y elongación a rotura. En este sentido es necesario aclarar que en la tecnología del caucho se utilizan el término módulo para identificar la tensión del material medida a una deformación dada. Para seguir la extensión de la probeta durante la deformación se utilizó un extensómetro de video que mide la elongación por seguimiento de marcas en las probetas de forma muy precisa. Los valores se obtuvieron a partir de la media de 5 probetas.

#### **2.3.6. Lavado de los filmes**

Para lavar los filmes, primero se pesan y luego se introducen en vasos de precipitados de 5 litros de capacidad con agua destilada, sujetos agitación magnética. La agitación es necesaria para asegurar la eficiencia del lavado ya que los filmes pueden pegarse durante las 20 horas

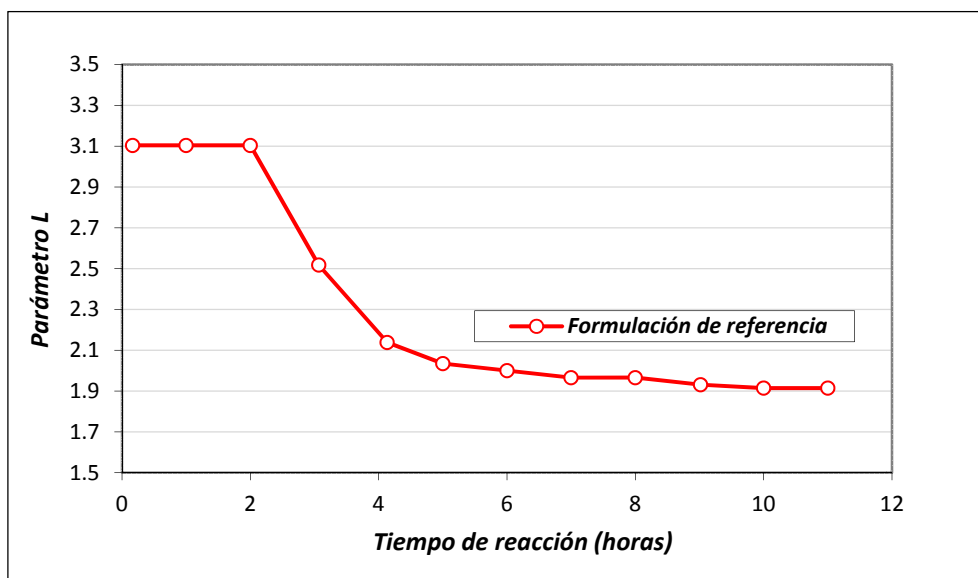
que dura el lavado. Una vez transcurrido este tiempo se sacan, y con la ayuda de papel de filtro, se quitan con mucho cuidado las gotitas que pudieran quedar en la superficie del film sin presionarlo. A continuación se vuelven a pesar.

Para secar los filmes todavía húmedos se introducen en un desecador conectado a una línea de vacío, en la que filmes se mantienen a vacío hasta alcanzar un peso constante, a continuación se sacan y se pesan de nuevo.

Los valores que se recogen son el peso perdido de los filmes en el proceso de lavado y el agua absorbida durante el mismo,

## 2.4. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE PREVULCANIZACIÓN

La cinética de la prevulcanización a 60°C de la formulación de referencia fue obtenida mediante medidas de hinchamiento en el equilibrio de probetas circulares de los filmes secados a 70°C, tal y como se muestra en la gráfica 1. El tiempo de reacción fue de 11 horas ya que esta formulación esta optimizada a nivel industrial para permitir a la reacción desarrollarse durante la noche.



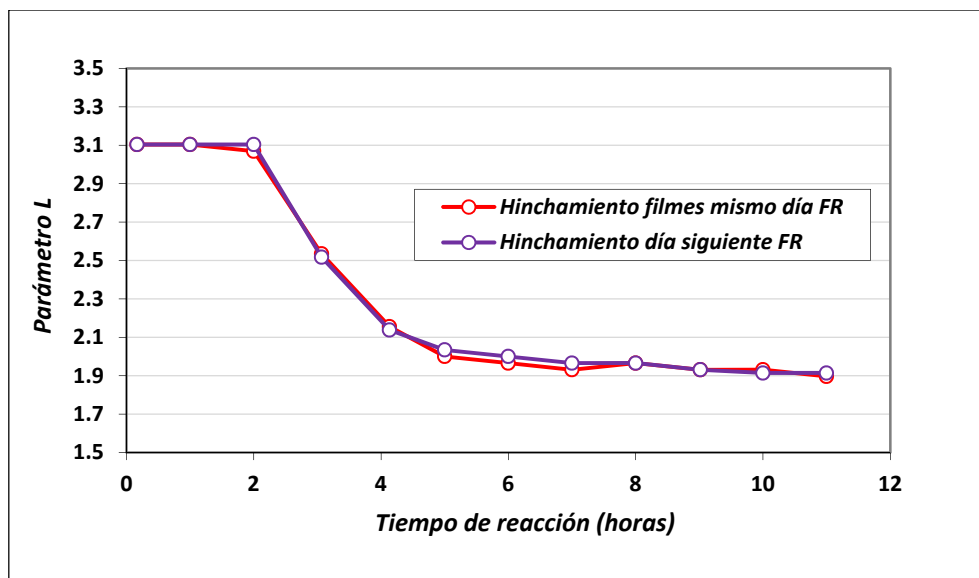
Gráfica 1. Prevlcanización a 60°C de la formulación de referencia

En la cinética, se puede observar un tiempo de inducción o “scorch”<sup>5</sup> en el que no se observa ninguna variación en el parámetro L (definido como la proporción del diámetro hinchado e inicial de la probeta circular). Una vez superado este tiempo de inducción se empiezan a formar los entrecruzamientos, a partir del cual se observa como el látex prevulcaniza rápidamente (disminuye el diámetro de las probetas hinchadas en tolueno), hasta alcanzar un “plateau”<sup>5</sup>, término francés utilizado en el mundo del caucho para designar el período de tiempo posterior al óptimo de vulcanización, durante el cual las propiedades del vulcanizado no varían o lo hacen sólo ligeramente.

Para la determinación de la densidad de entrecruzamiento<sup>9</sup> “ $\nu$ ”, se aplicó la ecuación de Flory-Rehner (véase sección 1.3.4.2). El valor obtenido (media de tres probetas), para el látex prevulcanizado a través de la formulación de referencia, es de  $5,45 \cdot 10^{-05}$  moles de entrecruzamiento/cm<sup>3</sup>, con una desviación estándar del 0,86 %.

Por la experiencia del departamento de Ciencia y Tecnología de Elastómeros del CSIC, se sabe que este valor alcanzado en la densidad de entrecruzamiento se corresponde con unas propiedades mecánicas óptimas.

Para comprobar la robustez de estas medidas y el efecto del tiempo transcurrido desde la preparación de los filmes en las medidas de hinchamiento en el equilibrio, se analizó la cinética de prevulcanización con los filmes recién preparados y con filmes que se dejaron reposar 24 horas. Como se puede observar en la Gráfica 2, la influencia del tiempo de reposo en los filmes, al menos durante las primeras 24 horas, es mínima. Las medidas de hinchamiento durante todo este trabajo se hará con los filmes recién preparados, pero con la seguridad que aporta la robustez del método frente al tiempo de almacenamiento de los filmes.



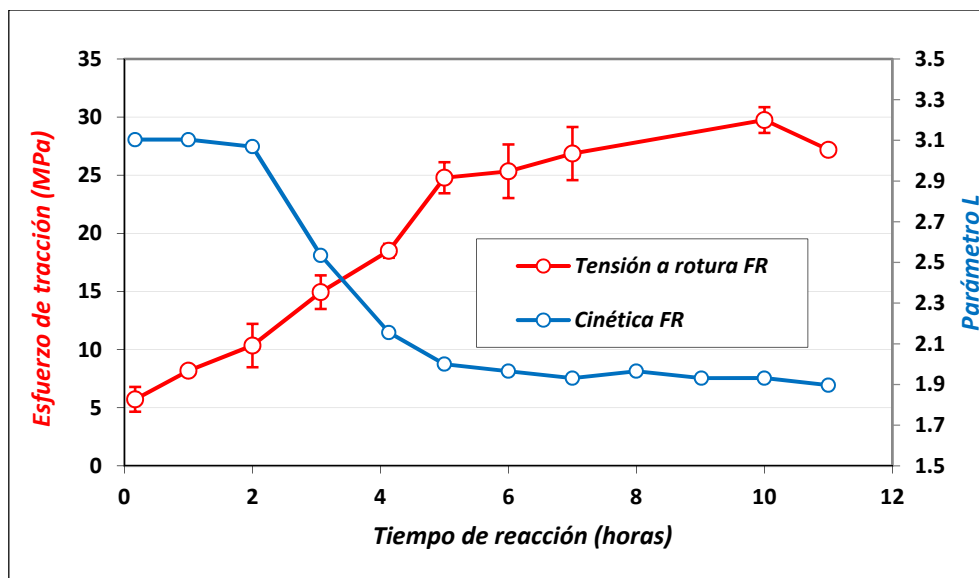
Gráfica 2. Efecto del tiempo transcurrido desde la preparación de filmes hasta el hinchamiento sobre la densidad de entrecruzamiento medida a través del parámetro L.

## 2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

### 2.5.1. Tensión y deformación a rotura

Como se puede observar en la gráfica 3, la tensión a rotura tiene una excelente correlación con la curva de la cinética de la reacción de prevulcanización. En el momento en el que se van formando los entrecruzamientos (descenso de la curva de hinchamiento), las propiedades mecánicas aumentan hasta un valor máximo de 30 MPa. Este valor es elevado y difícil de conseguir para un caucho no reforzado, además es adecuado para proporcionar un rendimiento óptimo en artículos utilizados en bio-medicina, tales como en guantes quirúrgicos o fundas para sondas.

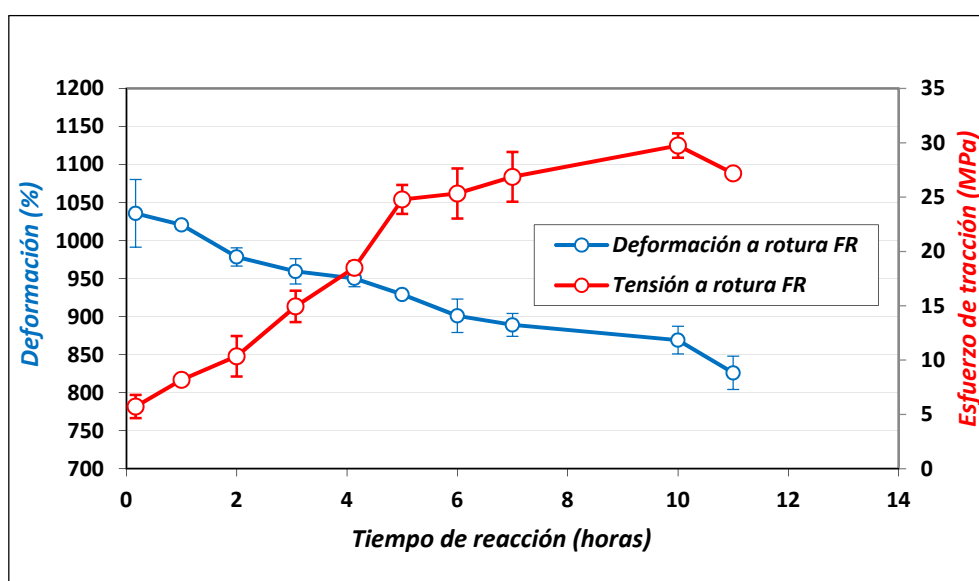




Gráfica 3. Tensión a rotura vs Cinética de la formulación de referencia con filmes secados a 70°C

En la gráfica 4 se muestra la variación de la deformación y tensión a rotura en función del tiempo de prevulcanización, mostrando un comportamiento opuesto. Al ir formándose los entrecruzamientos, los segmentos poliméricos entre constricciones se van acortando, reduciéndose paulatinamente la elongación máxima que soportan antes de la rotura.

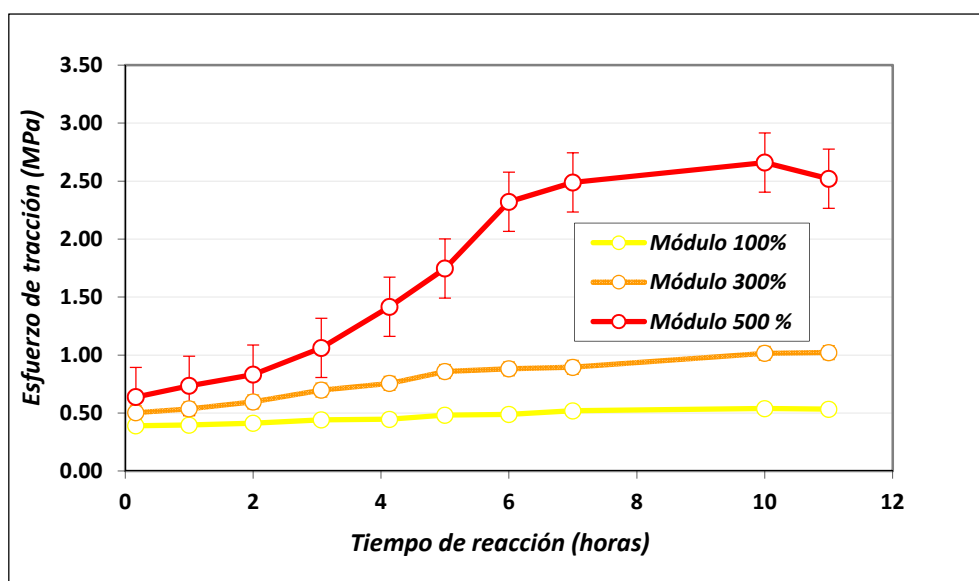
El valor obtenido para la deformación en el máximo de la tensión a rotura es 870%, un valor bastante elevado e igualmente adecuado para fabricar artículos con alto valor añadido.



Gráfica 4. Tensión y deformación a rotura de filmes de la formulación de referencia (FR) secados a 70°C

### 2.5.2. Módulos al 100, 200 y 300% de elongación

La variación de los módulos a diferentes elongaciones con el tiempo de prevulcanización puede seguirse en la Gráfica 5. Es importante destacar los bajos módulos que presentan estos materiales (sobre todo a bajas deformaciones), ya que dicha propiedad se suele correlacionar con la comodidad y el confort de los artículos obtenidos por inmersión (guantes, profilácticos, etc). Su evolución con el tiempo de prevulcanización es bastante similar a la mostrada por el esfuerzo a rotura. Sin embargo, estos módulos son más sensibles a la variación de la densidad de entrecruzamientos y menos dependientes de otros factores ajenos al proceso de vulcanización como la deformación a rotura o sensibles a pequeños defectos de las probetas que pueden comprometer de forma significativa los valores de tensión a rotura. Es importante destacar, que las cinéticas de prevulcanización medidas a través de estos módulos no presentan un “plateau” tan claro al final de este proceso, por lo que es posible suponer que la estructura de la red de entrecruzamientos se está modificando ligeramente y muy lentamente a tiempos de vulcanización largos.



Gráfica5. Evolución de los módulos a tracción medidos a 100%, 300% y 500% con el tiempo de prevulcanización.

En este punto hay que resaltar que todas las propiedades mecánicas mostradas hasta el momento y que servirán como referencia a lo largo de este trabajo, han sido obtenidas

mediante filmes lavados. Este factor es muy importante tenerlo en cuenta ya que las propiedades mecánicas aumentan significativamente tras el lavado<sup>10,11</sup>, tal y como se demostrará en próximas secciones.

### 2.5.3. Efecto de la temperatura de secado de los filmes

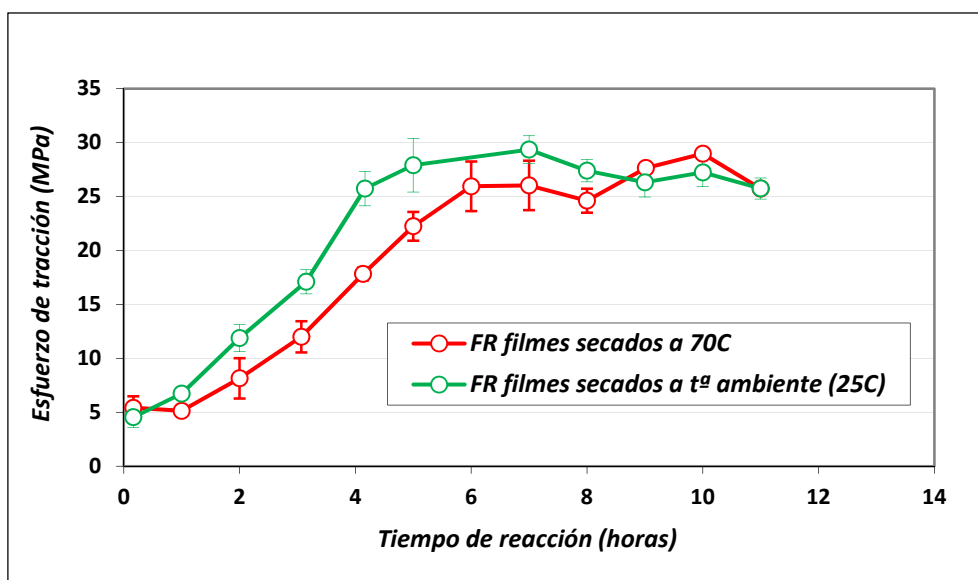
Aunque existe cierta bibliografía sobre el efecto de las velocidades de secado en la formación y morfología de las películas de látex elastoméricos, no se han encontrado referencias acerca de su influencia sobre la densidad de entrecruzamiento de los filmes. Por nuestra experiencia anterior con esta formulación sabemos que durante los 10 minutos que permanecen los filmes en la estufa no se influye en la densidad de entrecruzamiento o las diferencias son tan mínimas que no son apreciables a través de las medidas de hinchamiento en el equilibrio con tolueno. Sin embargo, se quiso valorar la influencia de este proceso en las propiedades mecánicas ya que en ellas no solo influye la densidad de entrecruzamiento, sino que también están altamente afectadas por la morfología del film, esto es, cómo se han unido las partículas de caucho entre sí durante el proceso de secado.

Todos los ensayos realizados hasta ahora se realizaron con filmes que se secaron a 70°C en estufa durante 10 minutos. Para evaluar la influencia de este proceso en las propiedades finales se hicieron una serie de filmes a partir la formulación de referencia que se secaron a temperatura ambiente (20-25°C) durante 24 horas.

Como puede observarse en la gráfica 6, los filmes secados a temperatura ambiente poseen mayores cargas a rotura a tiempos de prevulcanización cortos que aquellos secados en la estufa. Si tenemos en cuenta que la densidad de entrecruzamientos de los filmes a temperatura ambiente no cambia a lo largo de estas horas, tal y como se ha demostrado anteriormente en la gráfica 2, y que los filmes secados a 70°C no se vulcanizan más durante el tiempo de residencia en la estufa (atendiendo al corto tiempo de residencia y la lenta cinética de vulcanización a estas temperaturas), podríamos asumir que todos los filmes poseen la misma densidad de entrecruzamientos.

Por lo tanto, la variación en las propiedades mecánicas de las muestras secadas a temperatura ambiente, cuya cuantía excede el posible error experimental, debe relacionarse al ordenamiento de las macromoléculas y la morfología de las películas. Es decir, el proceso de formación del film se realiza en un espacio de tiempo mucho mayor a temperatura ambiente, permitiendo a las macromoléculas presentes en cada una de las partículas individuales que conforman el látex un mejor ordenamiento y acomodo durante la formación de la película. Por

el contrario, el proceso de secado se realiza más rápidamente a 70°C pero el tiempo de tratamiento no es el suficiente para que los lentos movimientos de las cadenas elastoméricas permitan su óptimo ordenamiento dentro de las películas formadas.



Gráfica 6. Tensión a rotura de filmes secados a 70°C y temperatura ambiente de la formulación de referencia

## 2.6. EFECTO DEL ANTIOXIDANTE

La adición de antioxidantes en la formulación de látex de caucho natural es fundamental para prevenir su degradación a lo largo de la vida útil del producto, así como durante su procesado. En este sentido, el caucho natural suele ser especialmente sensible a la degradación termo-oxidativa que provoca la ruptura de las cadenas de poliisopreno, empeorando considerablemente las propiedades de los vulcanizados. Estos procesos suelen basarse en diferentes procesos donde los radicales libres juegan un papel fundamental. Por esa razón, los derivados del p-cresol como el Wingstay-L son sustancias capaces de reaccionar con estos radicales y así reducir su efecto adverso sobre la estructura y propiedades del caucho natural.

Sin embargo, tal y como se pondrá de manifiesto en esta sección, la adición de antioxidante a la formulación de referencia ejerce un efecto observable sobre la reacción de prevulcanización del látex de caucho natural. Para realizar este estudio, se preparó una

formulación donde se eliminó el antioxidante Wingstay-L, comparándose con la formulación de referencia.

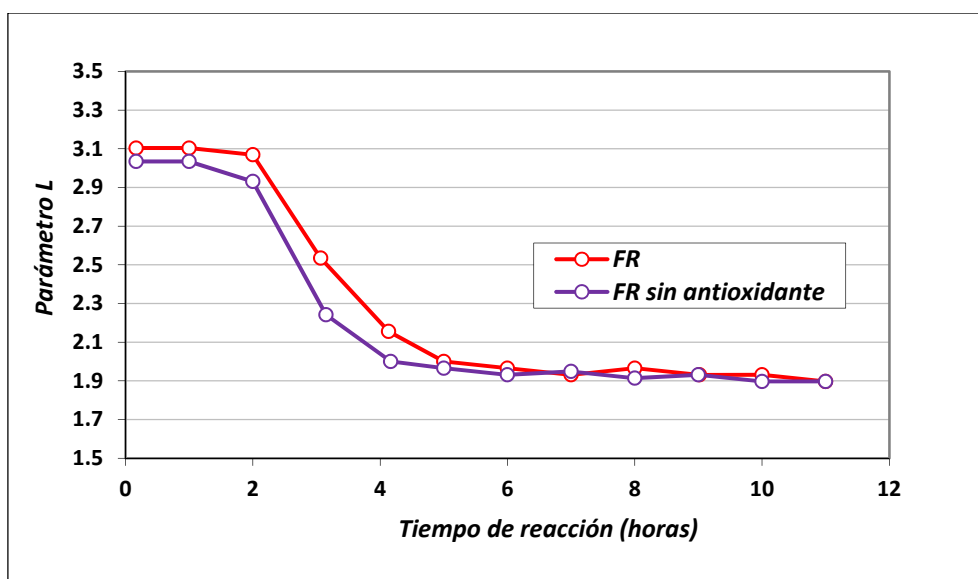
En la gráfica 7 demuestra que las dos formulaciones poseen una cinética similar, pero aquella sin antioxidante muestra un menor grado de hinchamiento en el equilibrio (medido a través del parámetro L) debido a la formación de un mayor número de entrecruzamientos durante el proceso de prevulcanización. La reducción en la densidad de entrecruzamientos durante el proceso de prevulcanización, especialmente durante las primeras horas del proceso, se debe relacionar con la influencia del antioxidante sobre la concentración del agente de entrecruzamiento activo.

Actualmente no existen evidencias experimentales claras que expliquen con precisión el mecanismo de reacción de este tipo de donadores de azufre, manteniéndose la controversia sobre la naturaleza y la acción que pueda ejercer el agente sulfurante activo en el proceso de vulcanización.

En ausencia de óxido de cinc, se propone un mecanismo radical<sup>12</sup>, donde el agente sulfurante activo es un acelerante tipo polisulfuro. Un radical tiocarbonil abstrae un átomo de hidrógeno del caucho formando un radical polimérico<sup>13</sup>, llamado precursor de entrecruzamiento. Estas especies reaccionan a continuación con otras moléculas de caucho, también por vía radical, para formar el entrecruzamiento.

Tanto Coleman<sup>12</sup> como Coran<sup>14</sup> observan que la adición del óxido de cinc altera completamente el mecanismo de sulfuración y proponen que, en presencia de estos activadores, la principal vía para la sulfuración no es por un mecanismo radical sino que proponen un mecanismo polar alternativo.

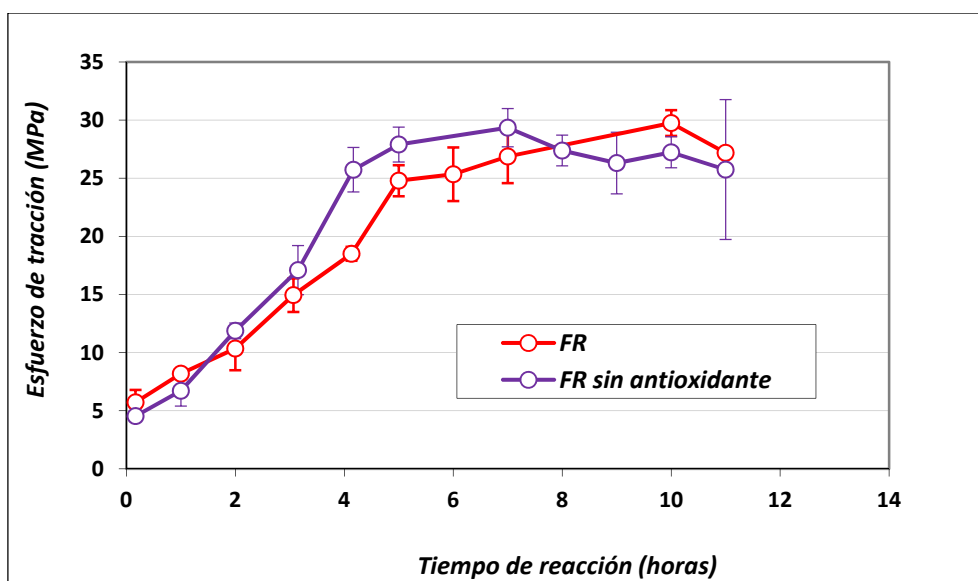
Atendiendo a la posible coexistencia de ambos mecanismos de reacción durante la prevulcanización del látex de caucho natural con DPTT, la adición de un derivado del p-cresol como el Wingstay-L, debe reaccionar con las especies radicálicas formadas durante el proceso de prevulcanización, reduciendo la concentración de sustancias sulfurantes activas y con ellas la densidad de entrecruzamiento del sistema.



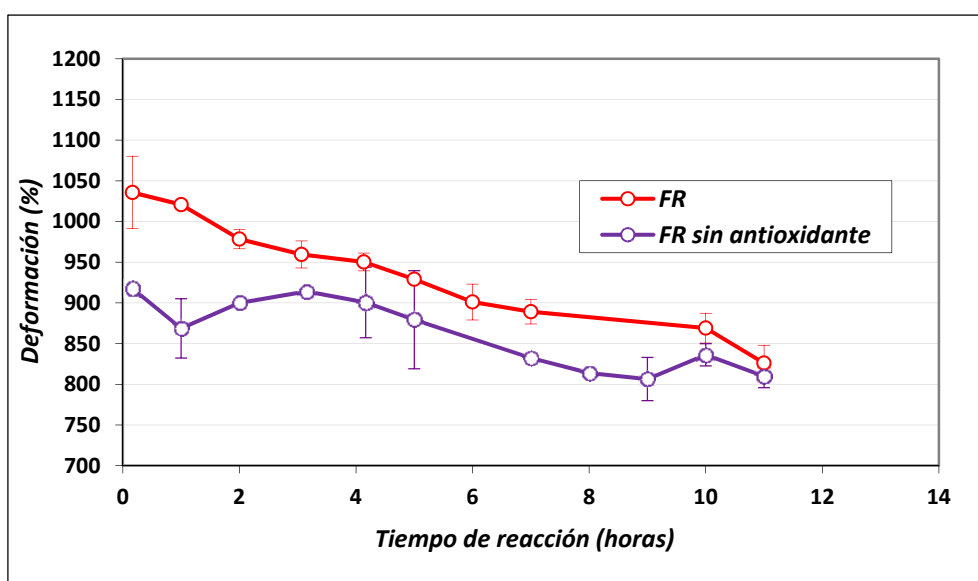
Gráfica 7. Efecto del antioxidante en la cinética de prevulcanización de la formulación de referencia realizada a 60°C. La variación en la densidad de entrecruzamientos fue medida a través de medidas de hinchamiento en el equilibrio.

La variación en la estructura de la red de entrecruzamientos generada por la adición del antioxidante provoca cambios sensibles en las propiedades mecánicas de los filmes. En la Gráfica 8 se puede observar el incremento del esfuerzo a rotura, que viene acompañado por un descenso en la elongación a rotura (Gráfica 9) cuando el antioxidante es eliminado de la formulación.

Los módulos, especialmente sensibles a los cambios en la densidad de entrecruzamientos, también se incrementan en ausencia del antioxidante tal y como se pone de manifiesto en la Gráfica 10.

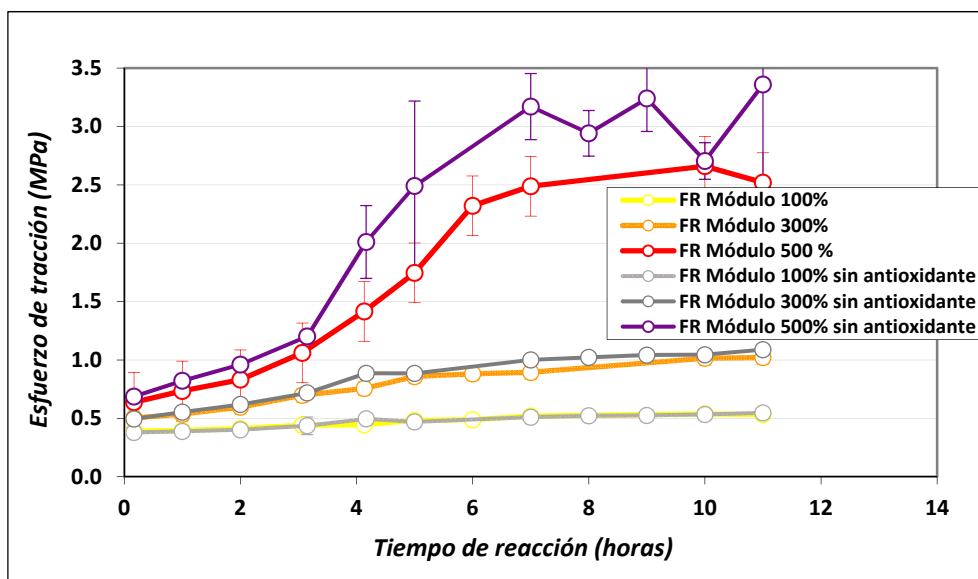


Gráfica 8. Efecto del antioxidante en el esfuerzo a tracción de los filmes a lo largo del proceso de prevulcanización.



Gráfica 9. Efecto del antioxidante en la deformación a rotura de los filmes a lo largo del proceso de prevulcanización.

Por tanto, podríamos concluir que la adición de antioxidante modifica la concentración de agente sulfurante activo y reduce la densidad de entrecruzamientos de los filmes a lo largo del proceso de prevulcanización. Sin embargo, el descenso en las propiedades mecánicas que provoca la presencia del antioxidante se ve plenamente justificada con la actividad protectora del mismo una vez finalizado el proceso de prevulcanización.



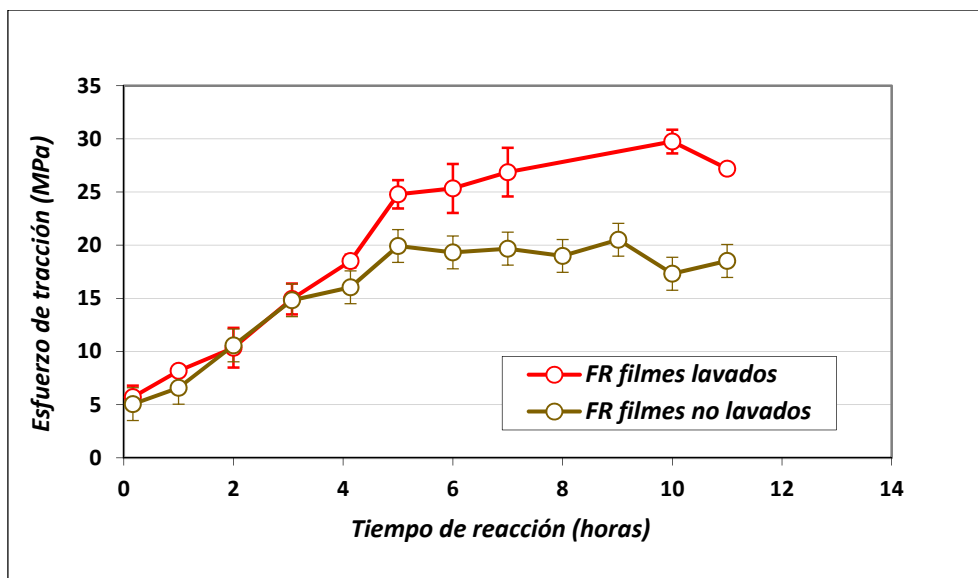
Gráfica 10. Efecto del antioxidante en los diferentes módulos a tracción de los filmes a lo largo del proceso de prevulcanización.

## 2.7. LAVADO DE FILMES

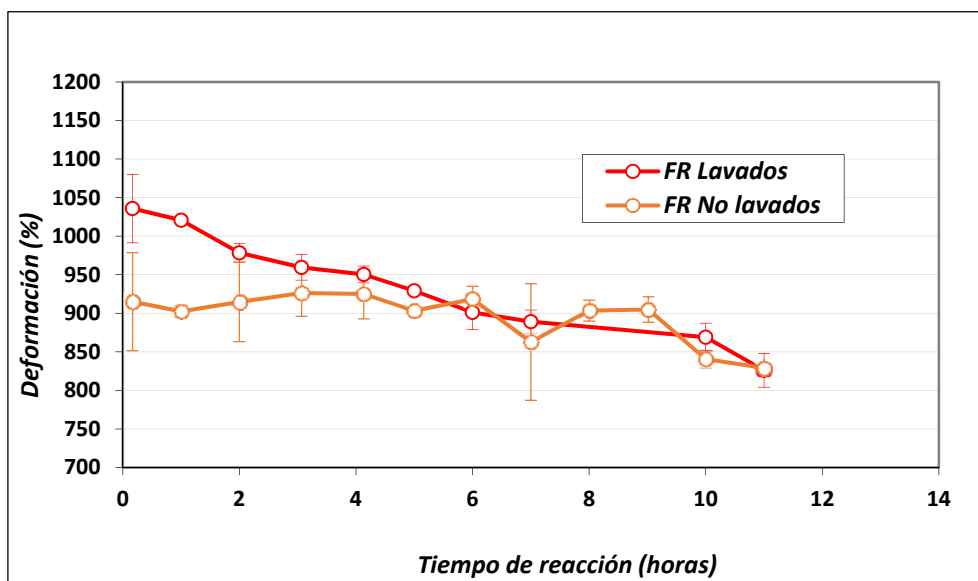
En ámbito industrial, para extraer de los moldes los artículos formados por inmersión, se suelen hinchar con agua, y una vez desmoldeados, y mientras aún están mojados, se les somete a varios ciclos de lavado con agua en unos tanques cilíndricos giratorios. Esta etapa es muy importante ya que se ha comprobado que el lavado con agua puede reducir significativamente los niveles de proteínas, acelerantes, y otros compuestos como las N-nitrosaminas. En el último ciclo de lavado se añade al agua algún tipo de polvo vegetal o mineral que evita que los artículos se peguen durante el secado y postvulcanización final. No obstante, en ocasiones, y aun teniendo un estricto control del proceso, es relativamente frecuente que los artículos salgan del lavado con las paredes pegadas, lo que impide su posterior utilización.

Como puede observarse en la Gráfica 10, la tensión a rotura llega a incrementarse en un 50% en las últimas etapas del proceso de prevulcanización debido al lavado de los filmes. Existen diferentes teorías para explicar este fenómeno, pero a día de hoy, sigue sin haber una explicación definitiva sobre este fenómeno. Sea como fuere, se demuestra a escala de laboratorio que los filmes realizados a partir de látex prevulcanizado se deben lavar para poder conseguir mejores propiedades mecánicas.





Gráfica 10. Efecto del lavado en la tensión a rotura de los filmes a lo largo del proceso de prevulcanización.

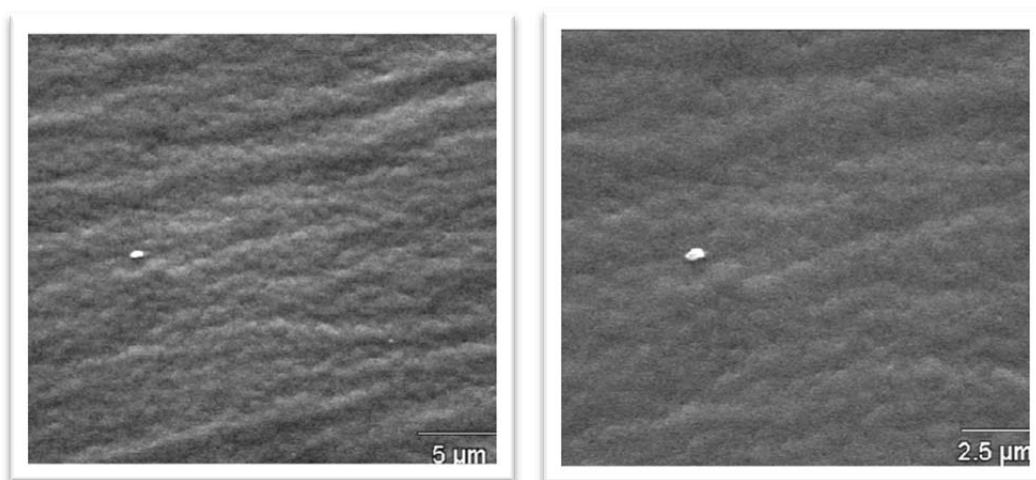


Gráfica 11. Efecto del lavado en la tensión a rotura de los filmes a lo largo del proceso de prevulcanización

## 2.8. MORFOLOGÍA

Para estudiar la morfología de los filmes de la formulación de referencia, se recurre al microscopio electrónico de barrido (SEM). Para poder estudiar la fracturar los filmes de látex, se corta una probeta adecuada (de unos 3 o 4 mm de ancha) y se introduce en un recipiente conteniendo nitrógeno líquido. Se deja reposar durante unos minutos, y cuando está completamente rígida, se fractura sin sacarla del nitrógeno líquido para evitar deformaciones plásticas.

En las siguientes fotografías se muestra la superficie externa de un filme de la formulación de referencia en la que se pueden observar la identidad de las partículas de caucho formando un film coherente. Si en cambio se observa la superficie de la fractura, las partículas aparecen todavía de forma más clara. Esta caracterización se utilizará en el tercer capítulo para comparar las distintas morfología que muestran los filmes prevulcanizados con peróxidos.



*Ilustración 5. Superficie externa de filmes secados a 70°C de la formulación de referencia*

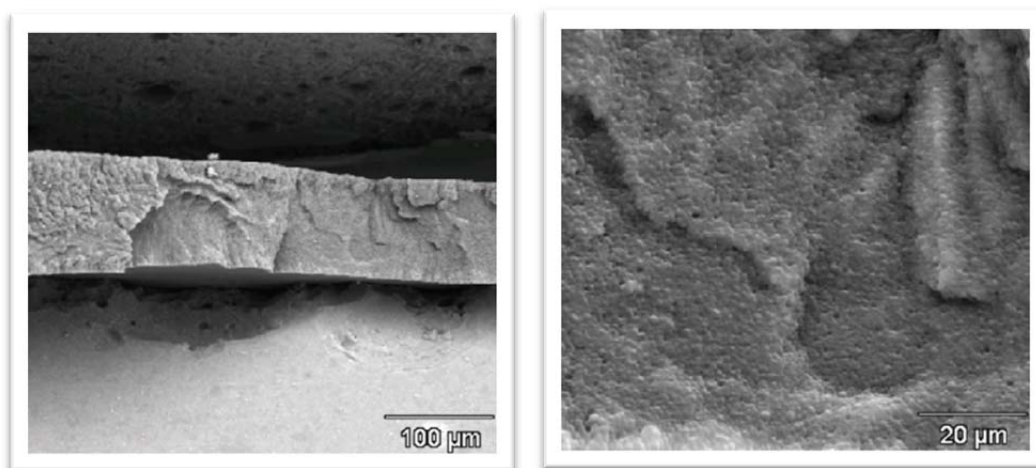


Ilustración 6. Superficie de la fractura de filmes secados a 70°C de la formulación de referencia

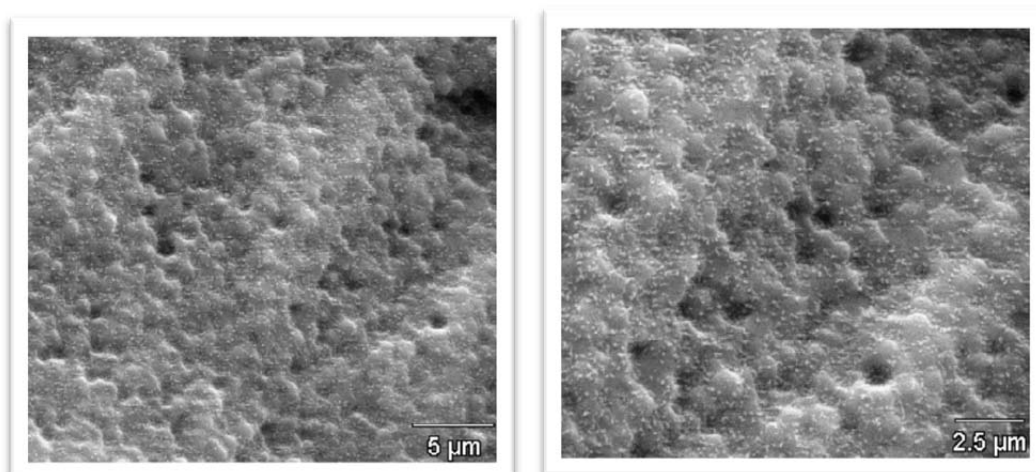


Ilustración 7. Superficie de la fractura de filmes secados a 70°C de la formulación de referencia

## 2.9. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Gorton, A. production and properties of prevulcanized natural rubber latex. *NR technology* (1979).
- 2 De, S. K. & White, J. R. *Rubber Technologist's Handbook*. (Rapra Technology Limited, 2001).
- 3 Kurian, J. K., Peethambaran, N., Mary, K. & Kuriakose, B. Effect of vulcanization systems and antioxidants on discoloration and degradation of natural rubber latex thread under UV radiation. *Journal of applied polymer science* **78**, 304-310 (2000).
- 4 Gorton, A., Raue, D., Baur, R., Knobloch, G. & Ying, C. Effects of antioxidants on the ageing of natural rubber latex thread. *NR Technology* **20**, 65-71 (1989).

- 5 Royo, J. *Manual de Tecnología del Caucho*. 2 edn, (Consortio Nacional de Industriales del Caucho).
- 6 Blackley, D. C. *Polymer Latices, Science and technology. Volume 3: Applications of Latices*. 2 edn, (Chapman & Hall, 1997).
- 7 Gorton, A. D. T. & Pendle, T. D. Dispersion particle size in natural rubber latex technology. Part 1. Particle size distributions of various compounding ingredients. *NR Technology* **12**, 1-7 (1981).
- 8 Gorton, A. D. T. & Pendle, T. D. Dispersion particle size in natural rubber latex technology. Part 2. Effect on vulcanization and vulcanizate properties. *NR Technology* **12**, 21-26 (1981).
- 9 Flory, P. J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *Journal of Chemical Physics* **18**, 108-111 (1950).
- 10 Amir-Hashim, M. Y. & Morris, M. D. NR Latex Vulcanisation- Prevulcanisation and Post-Vulcanisation of Dipped NR Latex Films. *Journal of Rubber Research* **2**, 78-87 (1999).
- 11 Davies, R. T. & Gazeley, K. F. Peroxide prevulcanization of natural rubber latex with t-butyl hydroperoxide. *Journal of Natural Rubber Research* **8**, 176-189 (1993).
- 12 Coleman, M. M.; Shelton, J. R.; Koenig, J. L.; Rubber Chem Technol 47, 911 (1974).
- 13 Ohno, A.; Oae, S.; Griesbaum, K., Organic Chemistry of Sulfur; S. Oe Ed Plenum Press: London, (1977).
- 14 Coran, A.; Rubber Chem Technol 37, 679 (1964).





## **CAPITULO 3**

### **PREVULCANIZACIONES MEDIANTE PERÓXIDOS ORGÁNICOS**



### 3.1. INTRODUCCIÓN

En este tercer capítulo se detalla el desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural donde se solventan gran parte de los problemas identificados en las formulaciones de referencia y que se relacionan con el uso de acelerantes en el sistema de vulcanización. Las formulaciones desarrolladas en este capítulo eliminan cualquier impacto sobre la salud de los usuarios de los productos de látex producido por estos compuestos, pero manteniendo las excelentes propiedades mecánicas de las formulaciones de referencia. Es decir, los productos de látex prevulcanizados con las nuevas formulaciones estarán libres de N-nitrosaminas y exentas de provocar alergias tipo IV, así como otras irritaciones. Además, estas nuevas formulaciones serán más respetuosas con el medio ambiente, y aptas para ser explotadas industrialmente en producción de artículos de látex fabricados por inmersión para uso bio-médico o bio-sanitario, puesto que las propiedades obtenidas podrán competir con las que poseen los artículos que actualmente existen en el mercado.

Para solucionar el problema de la presencia de N-nitrosaminas es necesario eliminar la fuente que las produce, es decir, los acelerantes capaces de formarlas. Para ello, existen varias posibilidades, muchas de ellas exploradas experimentalmente por el Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros, pero no integradas en esta tesis doctoral debido a que la propiedad intelectual de dichas investigaciones recae sobre las industrias que han financiado la investigación. De todas formas y de una manera genérica se exponen algunas de las conclusiones más importantes alcanzadas en esas investigaciones.

Una de las aproximaciones exploradas para eliminar las N-nitrosaminas de los productos fabricados con látex de caucho natural ellas es utilizar acelerantes seguros, esto es, sustancias que no posean aminas secundarias en su estructura y no puedan formarlas durante el proceso de vulcanización. Sin embargo las propiedades en los artículos obtenidos con ellos son inferiores a las alcanzadas con los acelerantes tradicionales, y las velocidades de vulcanización a las temperaturas normalmente usadas en el látex son demasiado bajas. Además, los trabajos con diferentes familias de estos acelerantes alternativos muestran que provocan efectos desestabilizantes en las mezclas de látex.

Otra solución de compromiso al problema de las N-nitrosaminas sería el uso de acelerantes derivados de aminas secundarias de mayor peso molecular, ya que el carácter cancerígeno de las N-nitrosaminas disminuye al aumentar su peso molecular. Asimismo, se pueden utilizar acelerantes con aminas secundarias de grupos voluminosos incapaces de



migrar a la superficie de los artículos por tener la difusión restringida. Pero en ambos casos, las propiedades de los artículos vulcanizados siguen siendo menores que cuando se utilizan los acelerantes convencionales<sup>1</sup> de referencia.

Para afrontar el problema de las alergias tipo IV o retardada, y de la dermatitis de contacto irritativa, no cabe otra posibilidad que cambiar radicalmente de sistema de vulcanización, ya que principalmente este tipo de reacciones están causadas por los acelerantes. Como sistemas alternativos de vulcanización existen fundamentalmente dos opciones: los peróxidos orgánicos o la radiación ionizante. En este último caso, aunque presenta la ventaja de no necesitar la adición de reactivos químicos para la formación de la red de entrecruzamientos, no ha sido muy empleada en la industria del sector por los elevados costos de instalación<sup>2</sup> y por la baja penetración de la reacción de vulcanización dentro de la partícula, lo que repercute negativamente en las propiedades finales de los artículos.

La otra alternativa del cambio de sistema de vulcanización la proporciona la vulcanización o prevulcanización mediante peróxidos orgánicos. Este tipo de prevulcanización del látex de caucho natural no utiliza acelerantes en sus formulaciones, por lo tanto, podría solucionar radicalmente todos los problemas asociados a dichas sustancias: alergia tipo (IV) y dermatitis de contacto irritativa así como el problema de las N-nitrosaminas y de las malas propiedades organolépticas de los productos prevulcanizados con DPTT. La prevulcanización mediante peróxidos orgánicos tiene además otras ventajas, ya que al no usarse azufre (libre o en acelerantes) en su formulación, no se producen eflorescencias. Al eliminarse el óxido de zinc como activador de la vulcanización (requerido para entrecruzar con azufre, pero innecesario en la reacción con peróxidos) se ganará en transparencia de los filmes o películas vulcanizadas. Asimismo, se mejorará la estabilidad térmica de artículos vulcanizados<sup>3</sup> debido a que los entrecruzamientos carbono-carbono generado durante la vulcanización con peróxidos poseen una mayor estabilidad térmica que los entrecruzamientos por puentes de azufre que se generan en la vulcanización con azufre y acelerantes. Por todos los argumentos expuestos hasta ahora, la prevulcanización mediante peróxidos orgánicos parece un excelente candidato para alcanzar los objetivos de esta tesis doctoral.

Para poder desarrollar las nuevas formulaciones para el látex de caucho natural basadas en peróxidos orgánicos, el trabajo de investigación se dividió en varias etapas. La primera consistió en una intensa búsqueda bibliográfica sobre los peróxidos orgánicos más idóneos de acuerdo con tres factores fundamentales: **a)** tamaño molecular, ya que se necesita que estas moléculas puedan difundir dentro de la partícula de caucho; **b)** la solubilidad en agua, ya que

se necesita una buena dispersión en la fase acuosa; y **c)** la reactividad del peróxido, ya que debe poder entrecruzar el caucho a una temperatura suficientemente baja para ser aplicada en la tecnología del látex en un tiempo suficientemente corto para poder ser empleado industrialmente. Entre las diferentes alternativas encontradas se eligió el hidroperóxido de tert-butilo.

La segunda etapa fue la optimización de la formulación basada en el hidroperóxido de tert-butilo con el fin de obtener unas propiedades mecánicas óptimas y comparables con las obtenidas a partir de la formulación de referencia. Para ello se intentó obtener la misma densidad de entrecruzamiento que se produce en la formulación de referencia. Por esta razón, fue esencial realizar una completa caracterización de las propiedades de los filmes prevulcanizados con peróxidos: propiedades mecánicas, densidad de entrecruzamiento, morfología, etc. A todo ello hay que sumarle el estudio de otros factores capaces de hacer variar las propiedades de los productos del látex de caucho natural como: el lavado de los filmes, la temperatura de prevulcanización y secado, el tiempo de agitación de látex con el peróxido, la influencia de la atmósfera de reacción en la eficacia del peróxido o las relaciones molares entre activador y peróxido.

A pesar de todas las acciones para optimizar las formulaciones basadas en peróxidos, sus propiedades mecánicas eran inferiores a las obtenidas a través de la formulación de referencia debido a diferentes razones que se discutirán a lo larga de este capítulo. Por esa razón, la siguiente etapa dentro de este desarrollo fue incluir en la formulación coagentes para mejorar estas propiedades mecánicas. Estos compuestos juegan un importante papel en la vulcanización de caucho seco a través de peróxidos orgánicos, ya que logran incrementar la eficiencia de la vulcanización y aumentar las propiedades mecánicas de los vulcanizados. Sin embargo, en la bibliografía no existe constancia de su uso de estos coagentes en formulaciones de látex elastomérico, por lo que este trabajo puede considerarse pionero.

Al no disponer de información previa del comportamiento de los diferentes coagentes durante la prevulcanización del látex, entre la gran oferta comercial de coagentes disponibles para la vulcanización de caucho seco, se eligieron aquellos que **i)** no pudieran originar N-nitrosaminas y **ii)** su dispersión en el látex fuera más sencilla. Para ello se utilizaron las especificaciones técnicas suministradas por los fabricantes. En esta etapa se valoraron las mejoras producidas en las propiedades mecánicas por parte de los coagentes añadidos a las formulaciones con peróxidos, cuyos resultados, discusión y conclusiones se encuentran recogidos al final de este capítulo.

### 3.2. PREVULCANIZACIONES CON PERÓXIDOS.

#### 3.2.1. Formulación base

A partir de una extensa búsqueda bibliográfica<sup>1,4,5</sup> sobre las mejores condiciones de reacción para la vulcanización del látex con peróxidos se procede a realizar prevulcanizaciones intentando imitar el entrecruzamiento que se produce en la muestra de referencia, ya que, como se ha comentado, por la experiencia del grupo se sabe que si se alcanza la densidad de entrecruzamiento de dicha muestra las propiedades mecánicas estarán próximas al valor óptimo.

Como peróxido, se elige el hidroperóxido de tert-butilo por su efectividad (ver apartado 2.2.3), costo, seguridad y estabilidad durante su almacenamiento. Porque algunos peróxidos y peroxiésteres, aunque son más efectivos y producen mejores propiedades mecánicas en los filmes prevulcanizados con ellos, pueden dar lugar a explosión.

El hidroperóxido de tert-butilo<sup>5</sup> tiene una temperatura de descomposición auto acelerada de 80°C y una buena estabilidad de almacenamiento, por lo tanto es más adecuado para su uso industrial. Además este peróxido es relativamente barato y lo más importante, soluble en agua, por lo que si quedaran residuos de peróxido en los artículos fabricados a partir de él, se podrían eliminar durante el lavado. Proceso este, al que normalmente se someten los productos de paredes delgadas fabricados por inmersión, como ya se ha comentado.

La descomposición térmica del peróxido se inicia por un sistema redox sin aminos y no tóxico: fructosa y pirofosfato de hierro (III). La fructosa, aparte de su eficacia como activador, carece de toxicidad y otros peligros para la salud. Además no ejerce ningún efecto significativo en la estabilidad coloidal del látex. El estado de oxidación del hierro efectivo para la descomposición del peróxido es dos, pero se utiliza hierro (III) porque si se añadiera directamente el hierro con un menor estado de oxidación, sería fácilmente oxidado por las sustancias contenidas en el látex. La misión de la fructosa, es precisamente, reducir los iones de hierro (III) a hierro (II).

La primera formulación que se ensaya, llamada t1, es la siguiente:

	<i>t1</i>
<b><i>t-BuHP (ppcc)</i></b>	<b>1.6</b>
<b><i>Fructosa (ppcc)</i></b>	<b>2.4</b>
<b><i>Hierro</i></b>	<b>exceso</b>
<b><i>Relación molar Fructosa/t-BuHP</i></b>	<b>1</b>

*Tabla 1. Formulación t1*

El látex utilizado fue el mismo que en la prevulcanización de referencia, esto es, doble centrifugado HA; este tipo de látex tiene menos proteínas y menos contenido en sustancias no caucho. Según la bibliografía la ausencia de proteínas permite una rápida difusión de los radicales alcóxido<sup>6</sup> a las partículas de caucho y debería conseguirse un entrecruzamiento uniforme dentro de la partícula, obteniéndose un filme coherente<sup>2</sup>.

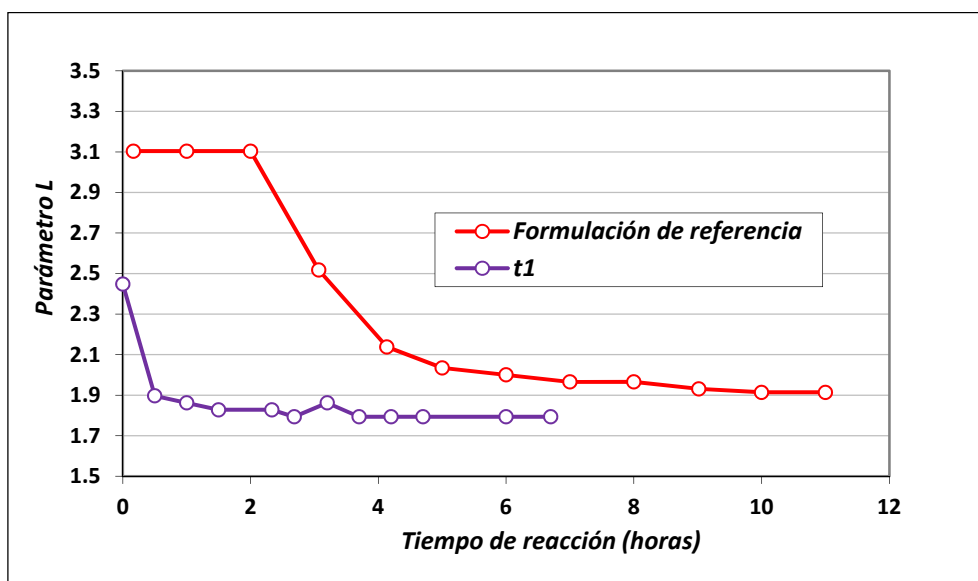
El t-BuHP (hidroperóxido de tert-butilo) fue suministrado por Fluka como solución al 70% en peso, la D-(-)-fructosa y el pirofosfato de hierro (III) por Sigma.

La temperatura de reacción fue igual en el formulación de referencia, es decir, 60°C. El t-BuHP se añadió al látex (que se encontraba a la temperatura de reacción), a continuación se añadieron las disoluciones de fructosa y de pirofosfato férrico (en exceso). Además se añadió una cantidad de agua tal, que rebajó el contenido en sólidos hasta 51,5 %.

Las muestras de látex se sacaron a intervalos de tiempo regulares por la boca del reactor mediante una pipeta, y fueron introducidas en viales de 10 ml. Los viales fueron enfriados rápidamente en un baño de agua-hielo y después mantenidos con refrigeración hasta su utilización.

De cada muestra de látex sacada del reactor se prepararon dos filmes, uno para las medidas de la densidad de entrecruzamiento por hinchamiento, y el otro, para la determinación de las propiedades mecánicas. Los filmes se secaron en estufa a 70°C durante 10 minutos.

En la gráfica 1 pueden verse representados los valores obtenidos del hinchamiento en tolueno de la prevulcanización t1 y de la formulación original.



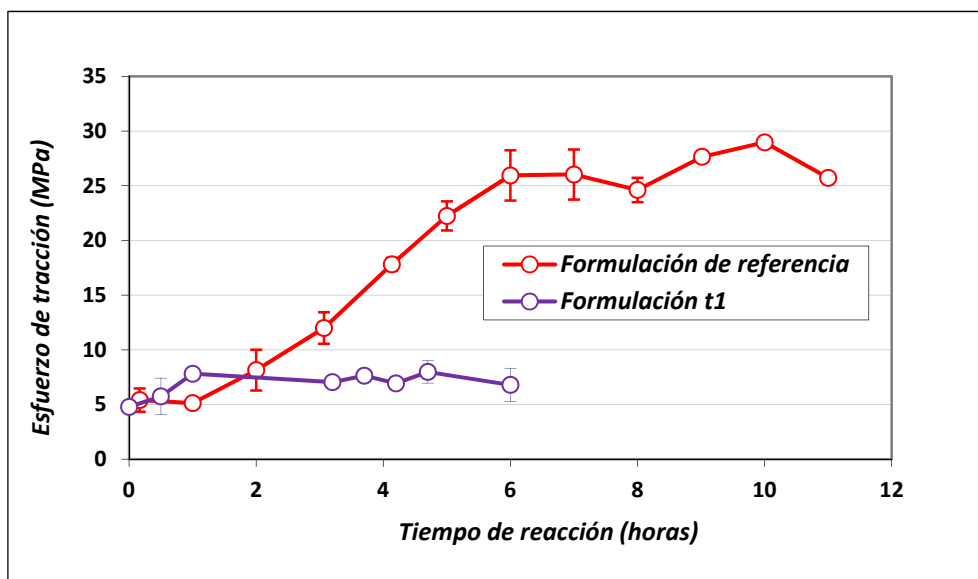
Gráfica 1. Cinética formulación t1 vs formulación de referencia

Lo primero que se observa es que la prevulcanización ha ocurrido muy rápidamente. A los 30 minutos de reacción, prácticamente se ha alcanzado el grado final de entrecruzamiento y la muestra a tiempo cero ya está entrecruzada en una extensión bastante notable.

La gráfica muestra que una vez entra en contacto el sistema redox con el peróxido, la prevulcanización de látex transcurre de manera muy veloz, produciéndose presumiblemente, muchos más entrecruzamientos en la superficie de las partículas de látex que en su interior. Este entrecruzamiento heterogéneo da lugar a una deficiente formación de película, como se puso de manifiesto durante la realización de los filmes ya que al intentar desmoldear los filmes de las placas, estos se rompían. Además los filmes estaban agrietados. No obstante, de los trozos de filme que se pudieron desmoldear de la serie destinada a medir la densidad de entrecruzamiento, se pudo cortar una probeta circular de 29 mm de diámetro.

El hecho de la deficiente formación de película se pone de manifiesto también al medir las propiedades mecánicas de los filmes de la formulación t1. Las propiedades mecánicas se midieron de la serie de filmes que se hicieron para tal fin. Estos filmes se pudieron desmoldear porque la película mejoró con el tiempo lo suficiente para que no se rompieran al desmoldarlos de la placa de vidrio.

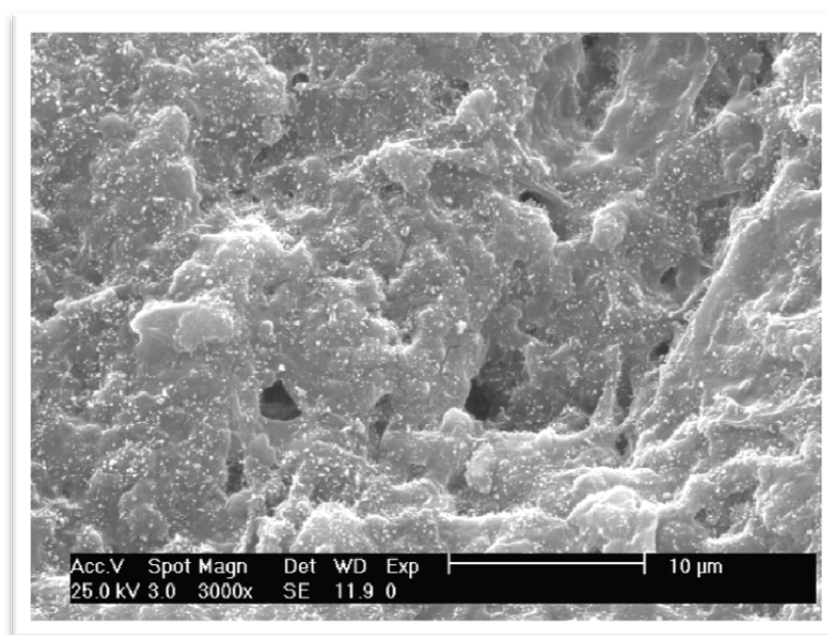
Las propiedades mecánicas de los filmes prevulcanizados se midieron a través de la resistencia a la tracción, de forma análoga a como se determinaron en la formulación de referencia. La tensión a rotura de la formulación t1 comparadas con la formulación original se representa en la siguiente gráfica:



Gráfica 2. Tensión a rotura formulación t1 vs formulación de referencia

Como puede observarse las propiedades mecánicas de la formulación t1 son pésimas, no alcanzándose ni siquiera los 10 MPa de carga a la rotura.

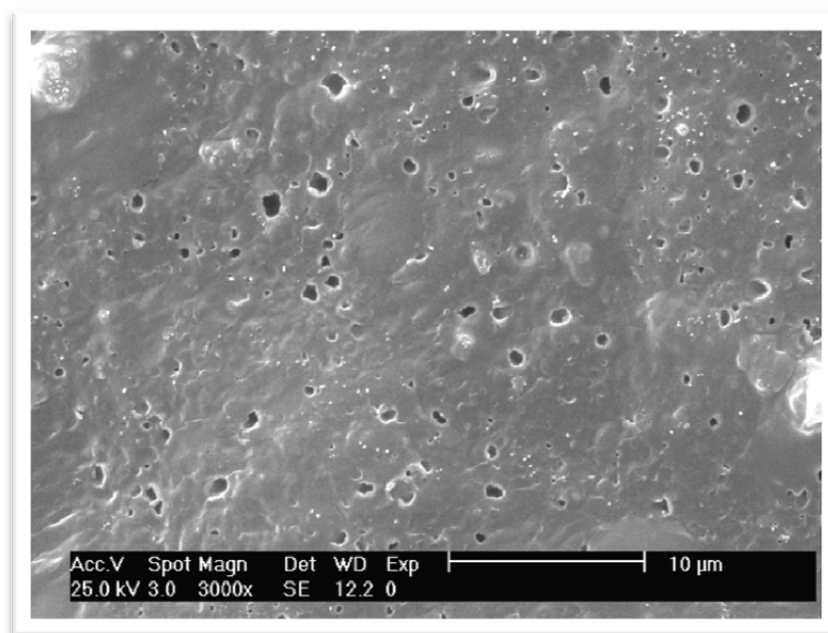
Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de las fracturas de filmes de la prevulcanización t1 y de la formulación original ponen de manifiesto que la red elastomérica formada es muy distinta en ambos casos, perdiéndose la identidad de las partículas de caucho en los filmes de la formulación t1, como se puede ver a continuación.



*Ilustración 1. Fractura de filme no lavado de la formulación t1*

Como puede observarse en lugar de aparecer partículas se forman estructuras parecidas a esquirlas y canales. La explicación a este fenómeno puede ser que al estar las partículas altamente entrecruzadas en la superficie, cuando se produce la fractura, esta “cáscara” se rompe y el caucho “crudo” aparece en la fotografía como una entidad amorfa que no tiene acceso a algunos dominios por quedar impedido con secciones superficiales de las partículas muy entrecruzadas. Este hecho parece confirmarse en la siguiente fotografía de la fractura de filmes lavados (ilustración 2), en la cual las formas irregulares han desaparecido pero sin embargo permanecen los canales, ya que el diámetro de los huecos observados es mucho mayor que el diámetro de las partículas. El agua ha podido actuar de plastificante permitiendo la difusión de las cadenas de caucho no entrecruzadas, salvo en espacios restringidos por restos altamente entrecruzados que dan lugar a los canales.

La existencia de estos canales se verificó posteriormente, ya que esta formulación se utilizó en otro proyecto<sup>7</sup> en el que se aprovechó la microestructura porosa de esta formulación para preparar membranas de intercambio protónico para pilas PEMFC, ya que estos filmes presentan conducción protónica. No obstante para los objetivos de este trabajo es una formulación completamente inservible.



*Ilustración 2. Fractura de filme lavado de la formulación t1*

Por todo lo expuesto, para las siguientes prevulcanizaciones usando este sistema de vulcanización se van a cambiar algunos parámetros para intentar que la prevulcanización transcurra con una cinética más lenta, produciendo un entrecruzamiento más homogéneo de las cadenas de caucho dentro de las partículas de látex, que dará lugar a una mejor formación de película, y por lo tanto, a unas mejores propiedades mecánicas.

Las medidas que se toman para las siguientes prevulcanizaciones consisten en bajar la temperatura de la reacción de 60 a 50°C, disminuir la relación molar fructosa/t-BuHP de 1 a 0,6, así como la cantidad de iones de hierro (III) hasta 20 ppm referidas a la cantidad de caucho seco.

Además de las medidas anteriores, el hidroperóxido de tertbutilo se mantendrá dos horas agitándose antes de su adición al látex. Asimismo, una vez se añada el t-BuHP junto con el caprilato potásico al látex se dejarán transcurrir dos horas con agitación, antes de añadir el sistema redox formado por fructosa y hierro (III). Esta operación se realiza para asegurarse de que el peróxido ha tenido tiempo de migrar desde la fase acuosa hasta las partículas de caucho.

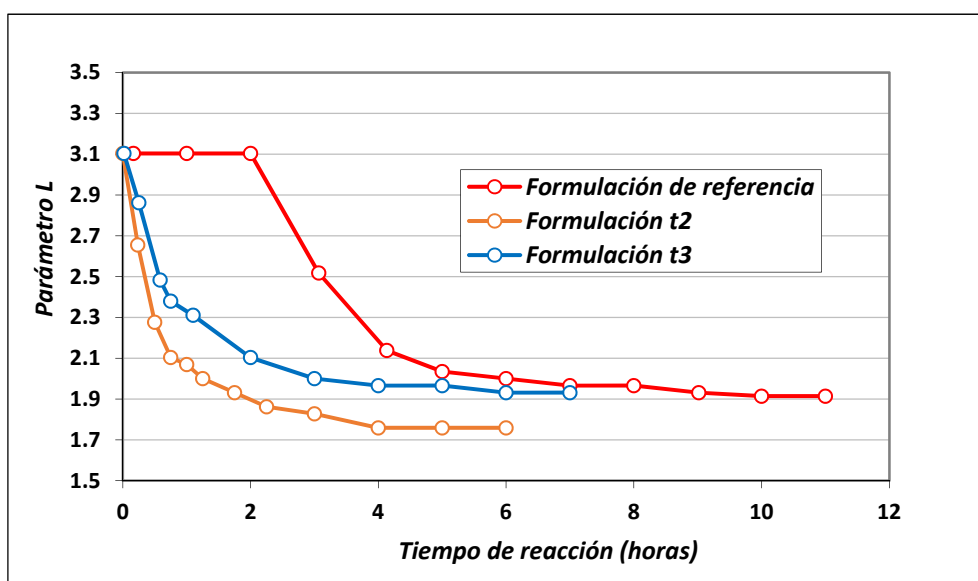


Teniendo en cuenta estas consideraciones se ensayan dos nuevas formulaciones, en las que sólo cambia la cantidad de peróxido. A las nuevas formulaciones se las denomina t2 y t3 y sus fórmulas se muestran en la tabla 2.

	<i>t</i> <b>2</b>	<i>t</i> <b>3</b>	<i>t</i>
<i>t</i> -BuHP (ppcc)	0	1	
	.8	.6	
Fructosa (ppcc)	0	1	
	.96	.9	
Hierro (ppm de caucho seco)	2	2	
	0	0	
Caprilato potásico (ppcc)	0	0	
	.5	.5	
Relación molar Fructosa/ <i>t</i> -BuHP	0	0	
	.6	.6	

Tabla 2. Formulaciones con peróxidos

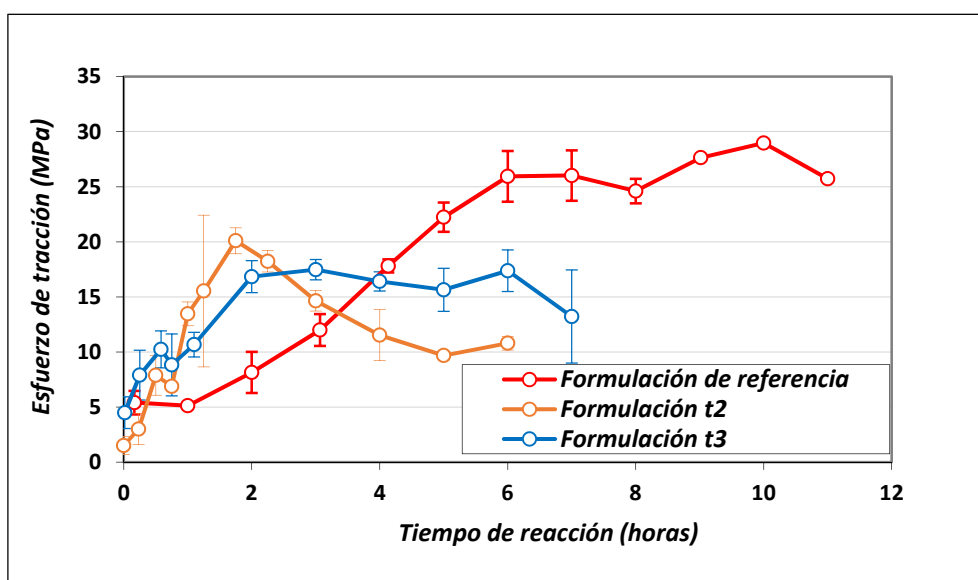
En la siguiente gráfica se puede observar la cinética de estas dos reacciones de prevulcanización expresadas como parámetro L en función del tiempo, y comparadas con la prevulcanización de referencia.



Gráfica 3. Cinética formulaciones t2 y t3 vs formulación de referencia

A simple vista, parece que se ha conseguido el objetivo de disminuir la velocidad de prevulcanización, ya que ambas prevulcanizaciones (t2 y t3), aunque siguen siendo rápidas y carecen de un tiempo de inducción o “scorch” (como era de esperar), forman perfectamente una curva de vulcanización.

La mezcla t2 si se compara con la de referencia habría entrecruzado en exceso para conseguir unas buenas propiedades mecánicas, sin embargo la mezcla t3 tiene una densidad de entrecruzamiento más próxima a la mezcla de referencia y como se puede apreciar en la siguiente gráfica se corresponde con unas mejores propiedades mecánicas que la t2, ya que esta presenta mucha reversión, señal, de que esta mezcla está excesivamente entrecruzada.



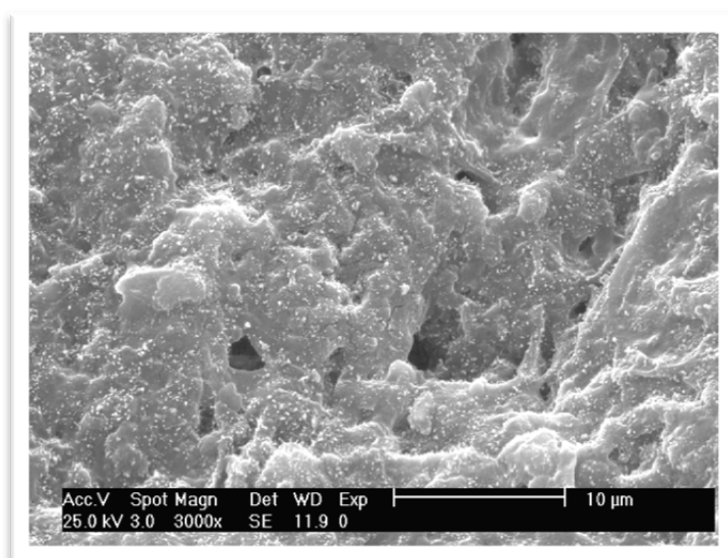
Gráfica 4. Tensión a rotura formulaciones t2 y t3s vs formulación de referencia

Se sabe que los filmes realizados a partir de formulaciones con peróxidos poseen unas propiedades mecánicas inferiores a las mezclas formuladas con azufre y acelerantes<sup>8</sup>, sin embargo dado el parecido en la densidad de entrecruzamiento de la mezcla t1 con la mezcla de referencia, se antoja muy grande la diferencia en la tensión a rotura existente entre ellas.

Por lo tanto, la red elastomérica formada en los filmes de estas dos nuevas prevulcanizaciones debe de seguir siendo muy distinta a la que se forma en los filmes de la formulación de referencia. En la bibliografía se advierte de que en la prevulcanización con

peróxidos se produce un entrecruzamiento más superficial de las partículas que la prevulcanización con azufre y acelerantes, dejando un “corazón” sin vulcanizar y una “corteza” altamente entrecruzada<sup>8</sup>. Lo que influiría en la formación de un film coherente, y por lo tanto, en las propiedades mecánicas. Este hecho se debe de estar produciendo también en nuestro caso a la vista de los resultados de las propiedades mecánicas.

Las fotografías de SEM de la fractura de filmes de la formulación t3 muestran que existen diferencias entre la microestructura de estos filmes y los de la formulación t1, aunque esta estructura aún sigue siendo muy diferente a la encontrada en los filmes de la formulación original como puede verse en las siguientes fotografías. No obstante, en la formulación t3 no se observan canales ni estructuras irregulares, lo que parece indicar que se ha producido un entrecruzamiento más homogéneo, aunque no lo suficiente para permitir a las partículas mantener la forma definida como ocurre con la formulación de referencia.



*Ilustración 3 Fractura de un filme de la formulación t3*

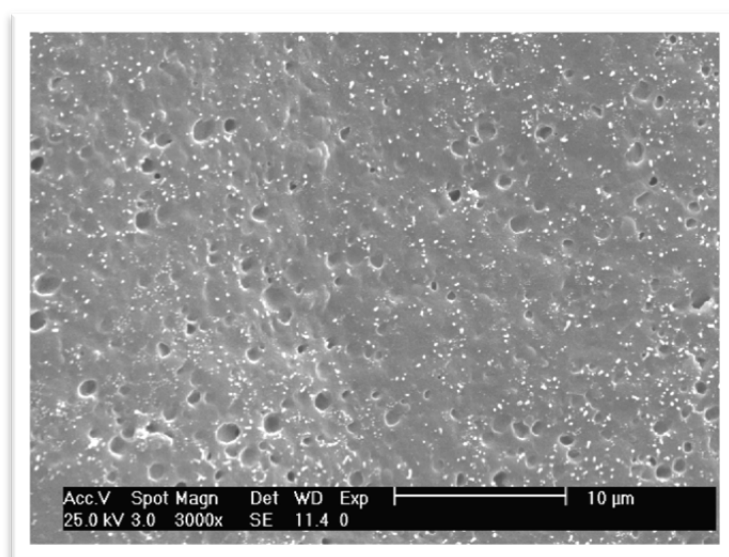
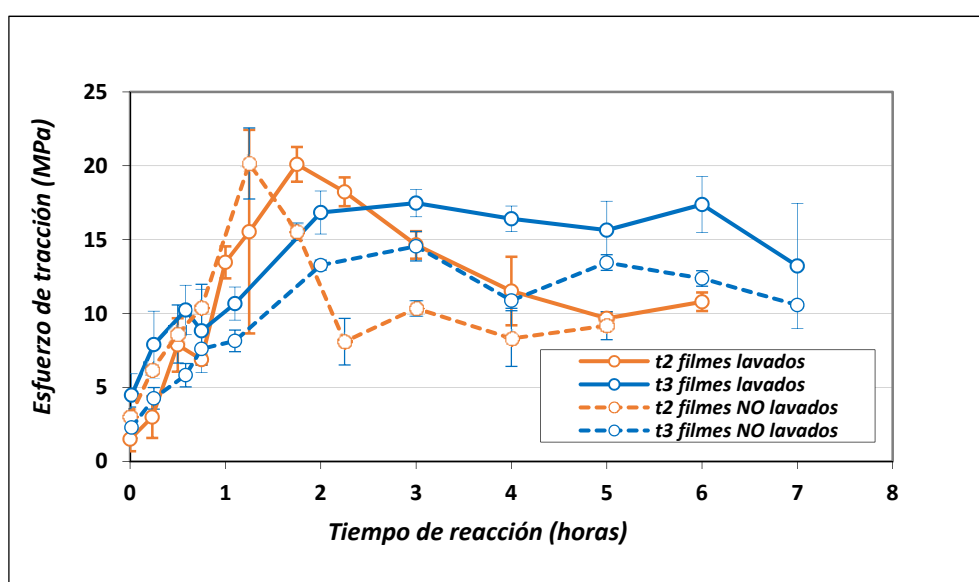


Ilustración 4. Fractura de un filme de la formulación t3

### 3.2.1.1. Lavado de los filmes.

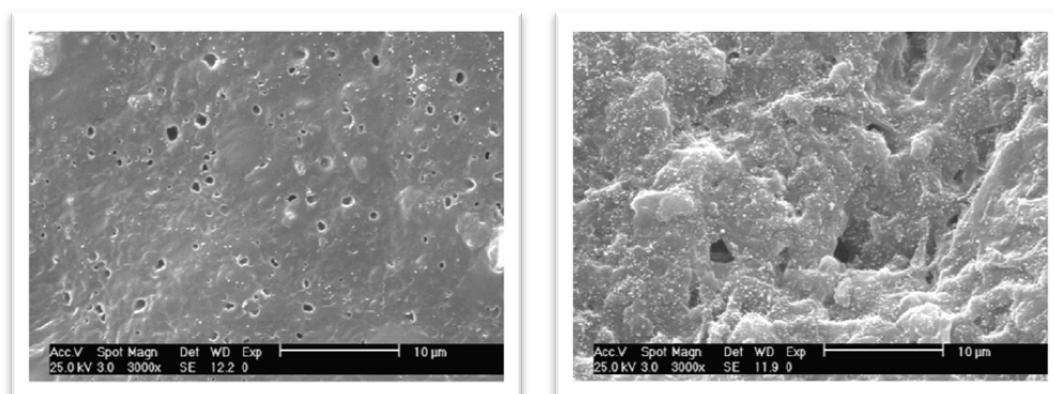
Se ha demostrado el hecho de que el lavado mejora notablemente las propiedades mecánicas finales de los filmes desarrollados a partir de formulaciones de azufre y acelerantes. Como se desconoce la causa de esta más que notable mejoría en las propiedades se evaluó el alcance que tenía en las prevulcanizaciones a partir de peróxidos. Por esta razón, de las anteriores mezclas t2 y t3 se midieron propiedades mecánicas de series de filmes sin lavar. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica.



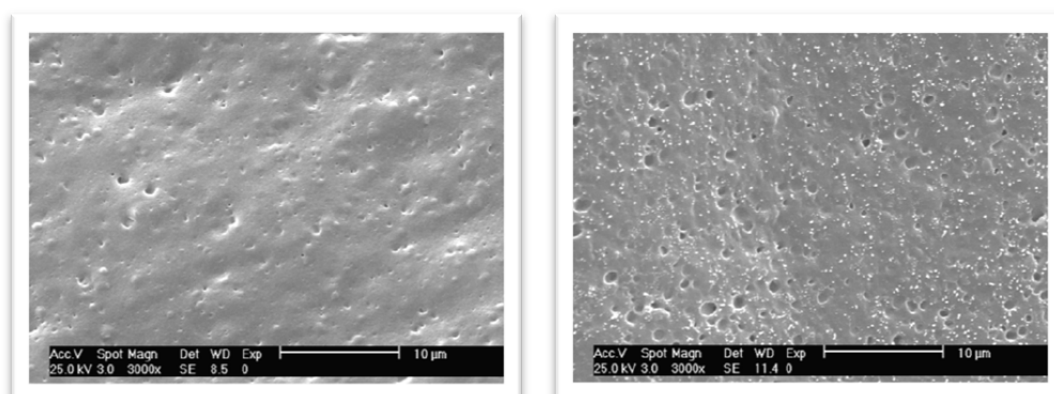
Gráfica 5. Comparación Tensión a rotura filmes lavados & NO lavados de las formulaciones t2 y t3

Se observa un aumento en las propiedades mecánicas pero no tan acusado como en la formulación de referencia. La explicación del fenómeno del lavado<sup>9</sup> es controvertida, existiendo varias teorías al respecto, como ya se ha comentado anteriormente. No obstante si las partículas están muy vulcanizadas en la superficie, aparte estar impedida la difusión de las cadenas de caucho de unas partículas a otras, las sustancias no caucho presentes en la superficie de las partículas no podrán ser arrastradas durante el proceso de lavado, impidiendo la formación de un filme coherente. Este hecho produce como resultado unas propiedades mecánicas deficientes, tanto en los filmes lavados como no lavados, observándose una menor diferencia entre ellos, que la observada en la formulación de referencia.

En la fotografías tomadas con SEM, mostradas a continuación, de las fracturas de filmes no lavados de las formulaciones t1 y t3 se observa un cambio en la estructura con respecto a antes de lavar, pero en ambos casos siguen si parecerse a la estructura encontrada en los filmes de la formulación original.

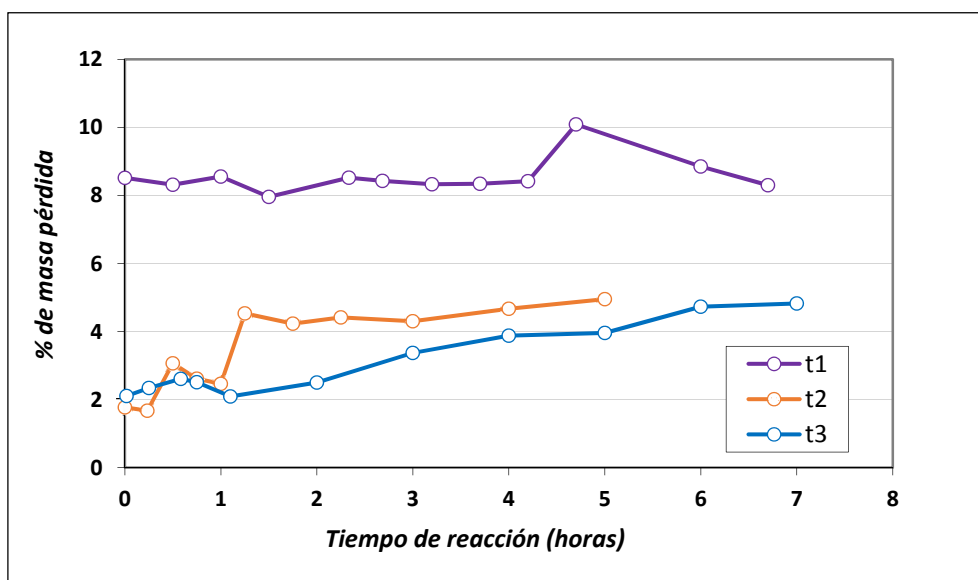


*Ilustración 5. Fracturas de filmes de la formulación t1. Lavado y no lavado*



*Ilustración 6. Fracturas de filmes de la formulación t3. Lavado y no lavado*

En ambas formulaciones se observa una homogeneización de la fractura del filme si este se lava, sin embargo las estructuras derivadas de cada formulación (t1 y t3) son diferentes, como se puede comprobar en la siguiente gráfica en la que se muestran los porcentajes de masa pérdida después de lavar y secar, con respecto a antes de lavar.



Gráfica 6. Porcentaje de masa pérdida de los filmes lavados con respecto a antes de lavar

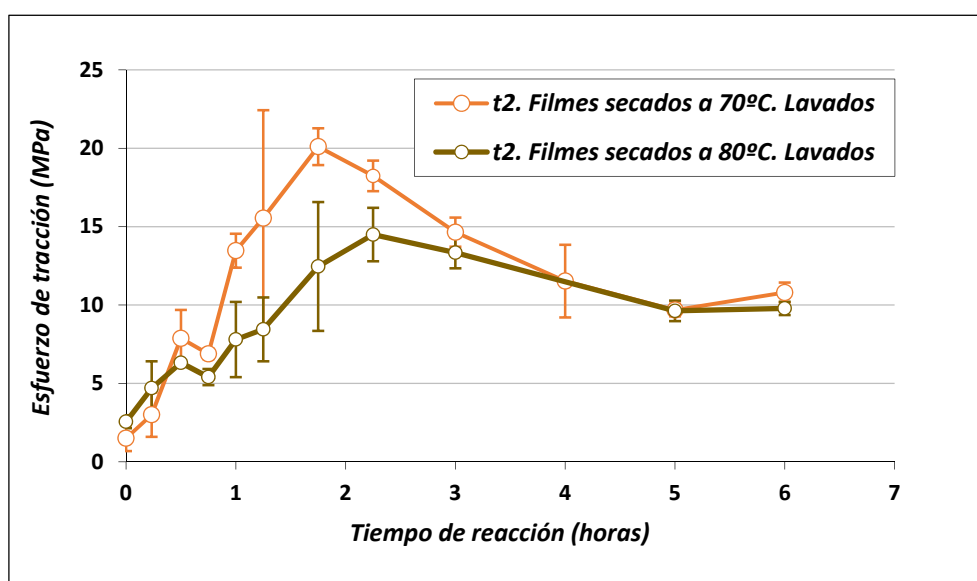
En la gráfica anterior se puede observar como los filmes derivados de la formulación t1 pierden mucha más masa durante el proceso de lavado que los filmes derivados de la formulación t2 o t3 (valores similares a los obtenidos en la filmes de la formulación de referencia).

A lo largo de este proyecto de investigación se ha observado que los filmes pierden más masa durante el lavado, cuanto más entrecruzadas estén las cadenas de caucho. Así, por ejemplo se puede observar en la gráfica anterior una tendencia ascendente en las curvas de las formulaciones t2 y t3 según va transcurriendo la reacción de prevulcanización. Por lo tanto, el hecho de que los filmes de la formulación t1 pierdan tanta masa, refuerza la tesis de que ha habido un gran entrecruzamiento superficial de las partículas de caucho en esta prevulcanización, ya que como se ha mostrado en gráficas anteriores la formulación t2 alcanza una densidad de entrecruzamiento mayor que la t1, sin embargo en el proceso de lavado la t1 se comporta como si tuviera mucha más densidad de entrecruzamiento que la formulación t2.

### 3.2.1.2. Temperatura de secado.

Además de valorar la influencia del lavado en los filmes realizados a partir de prevulcanizaciones con peróxidos, también se valoró el efecto de la temperatura de secado de filmes. Porque como se comentó en el capítulo anterior, aunque existe cierta bibliografía sobre las velocidades de secado y formación de película, no se han encontrado referencias acerca del cambio que supone en la densidad de entrecruzamiento la temperatura del secado de los filmes.

Todos los ensayos realizados hasta ahora se realizaron con filmes que se secaron a 70°C en estufa durante 10 minutos. Para evaluar la influencia de este proceso en las propiedades finales y en la cinética se hicieron una serie de filmes a partir la prevulcanización t2, que fueron secados a 80°C y se midió su tensión a rotura. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica:

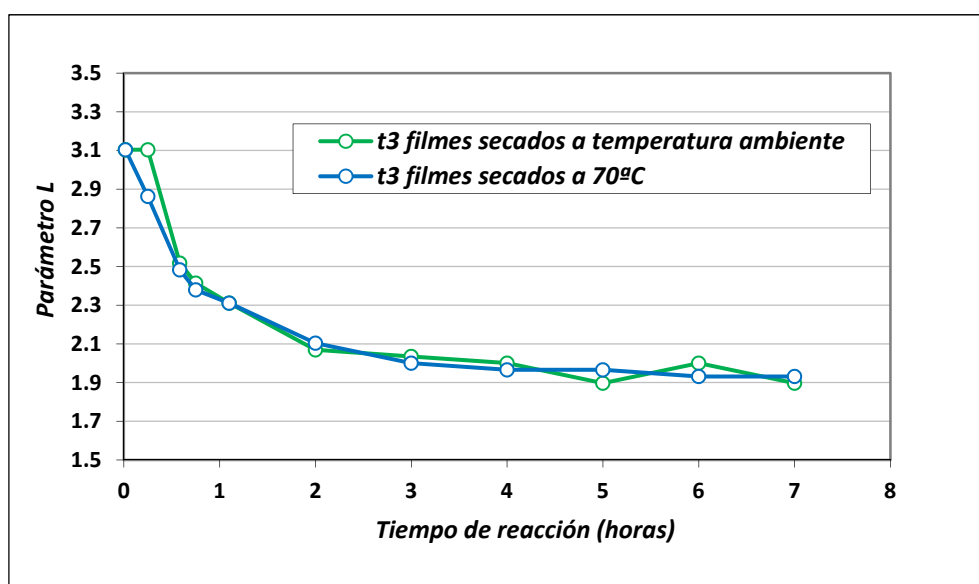


Gráfica 7. Efecto de la temperatura de secado en la formulación t2

Como se puede observar en la gráfica, una subida de temperatura de 10°C durante la formación del filme, tiene un efecto adverso en las propiedades mecánicas. No obstante hay que resaltar que el látex de esta prevulcanización estaba excesivamente entrecruzado, por lo

tanto esta subida de temperatura debe haber dado lugar a un mayor entrecruzamiento, sobre todo en los filmes producidos a partir de muestras de las primeras horas de prevulcanización, en los que todavía quedaba peróxido sin reaccionar. De esta manera se habrían mermado las propiedades mecánicas de estos filmes, porque las propiedades mecánicas aumentan según lo hace la densidad de entrecruzamiento hasta un máximo, para después decrecer. El hecho de que en los filmes de las últimas horas de reacción, la tensión a rotura sea independiente de la temperatura de secado de los filmes refuerza esta teoría.

De la prevulcanización t3 se hicieron una serie de filmes que se dejaron secar a temperatura ambiente (20-25°C) durante 12 horas, para evaluar la influencia de la temperatura en las propiedades mecánicas finales y en la cinética. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica.



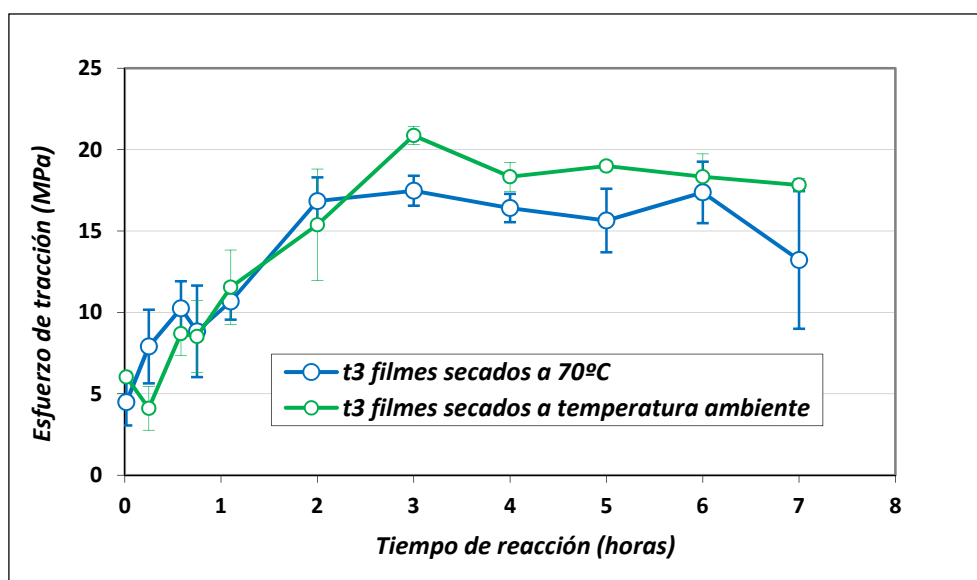
Gráfica 8. Efecto de la temperatura de secado en la cinética de la formulación t3

Con respecto a la cinética no se observan diferencias notables, salvo en la parte inicial porque las primeras muestras no han tenido prácticamente tiempo de empezar a vulcanizar, y al realizar el secado a 70°C durante 10 minutos parece que los filmes vulcanizan en alguna extensión durante su tiempo en la estufa.

Con respecto a las propiedades mecánicas, sí se observan cambios significativos, como se muestra en la gráfica 9. Si la densidad de entrecruzamiento es la misma o muy parecida, las propiedades mecánicas también deberían ser iguales, esto no sucede ya que, las propiedades



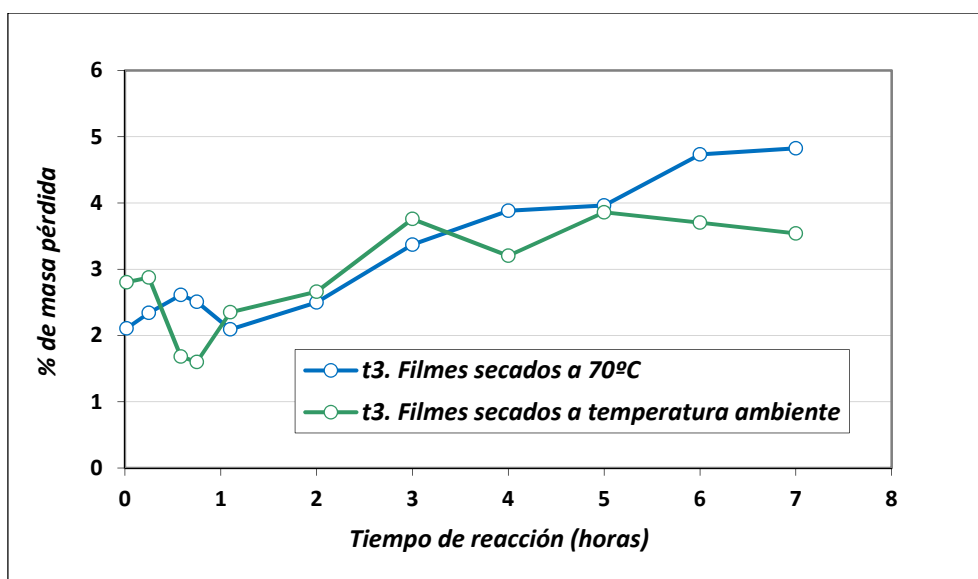
mecánicas mejoran en una cuantía más allá del posible error experimental, por lo tanto, debe ser debido a una mejor formación de película por realizarse de una manera más lenta a temperatura ambiente.



*Ilustración 7. Efecto de la temperatura de secado en la tensión a rotura de la formulación t3*

Si la densidad de entrecruzamiento es la misma o muy parecida, las propiedades mecánicas también deberían ser iguales, esto no sucede ya que, las propiedades mecánicas mejoran en una cuantía más allá del posible error experimental, por lo tanto, puede ser debido a una mejor formación de película por realizarse de una manera más lenta a temperatura ambiente y dar más tiempo a las partículas para colocarse de una forma más ordenada y compacta.

Si se recurre a los valores de agua absorbida durante el proceso de lavado para encontrar diferencias entre ambas series de filmes, no se obtiene demasiada información, ya que no encuentran diferencias apreciables, como puede verse en la siguiente gráfica:

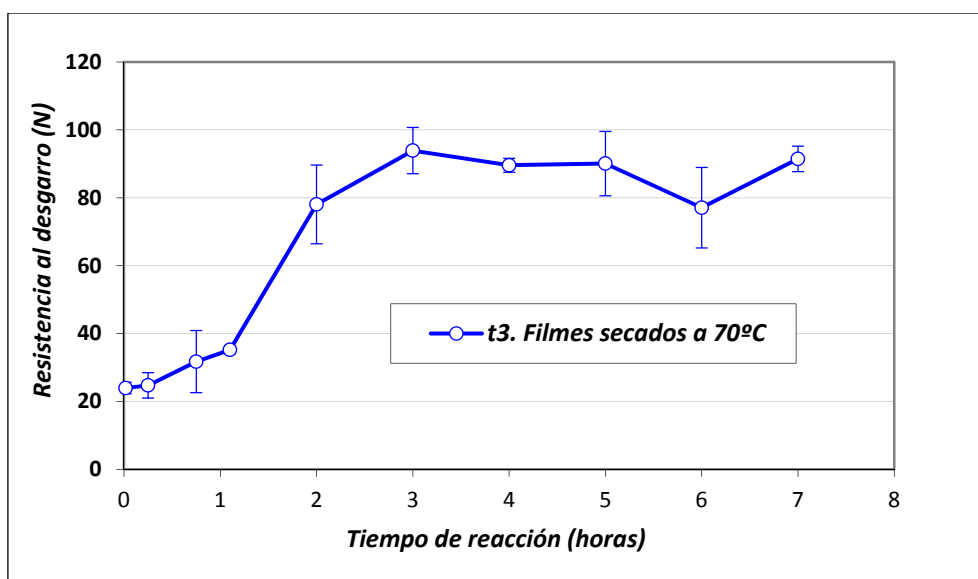


Gráfica 9. Porcentaje de masa pérdida de los filmes de la formulación t3 lavados con respecto a antes de lavar

Las diferencias entre ambas curvas seguramente se deba al error experimental que se comete en el proceso de lavado, ya que aunque los todos los filmes tienen aproximadamente 0,2 mm de espesor, el método de fabricación de los filmes es artesanal y el espesor puede variar, y con ello el acceso del agua al interior del filme.

### 3.2.1.3. Formulación elegida

En función de los resultados obtenidos se decide utilizar la formulación t3 como formulación base para la valoración y optimización de diversas variables. Asimismo, al ser la formulación elegida se realizaron una serie de filmes de las que se cortaron probetas adecuadas para medir la resistencia al desgarro. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica:



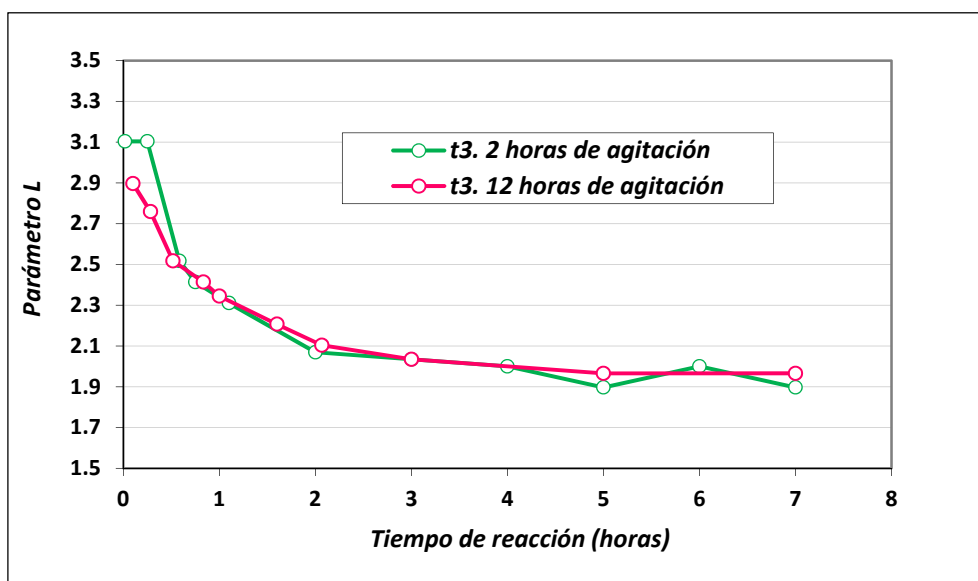
Gráfica 10. Resistencia al desgarro de filmes secados a 70°C y lavados de la formulación t3

En la gráfica se puede observar que, según se van formando los entrecruzamientos la resistencia al desgarro va aumentando, como era de esperar. El valor que se obtiene es de aproximadamente 90 Newton, mientras que la resistencia al desgarro medida en filmes de la formulación de referencia dio un valor de 144 Newton. Estos valores se esperaban porque la resistencia al desgarro en los vulcanizados con formulaciones basadas en peróxidos es de ordinario más baja que la obtenida por formulaciones basadas en azufre y acelerantes.

A partir de este punto para todos los demás ensayos, dadas las mejorías observadas, todos los filmes se formaran a temperatura ambiente y serán lavados durante 20 horas en agua.

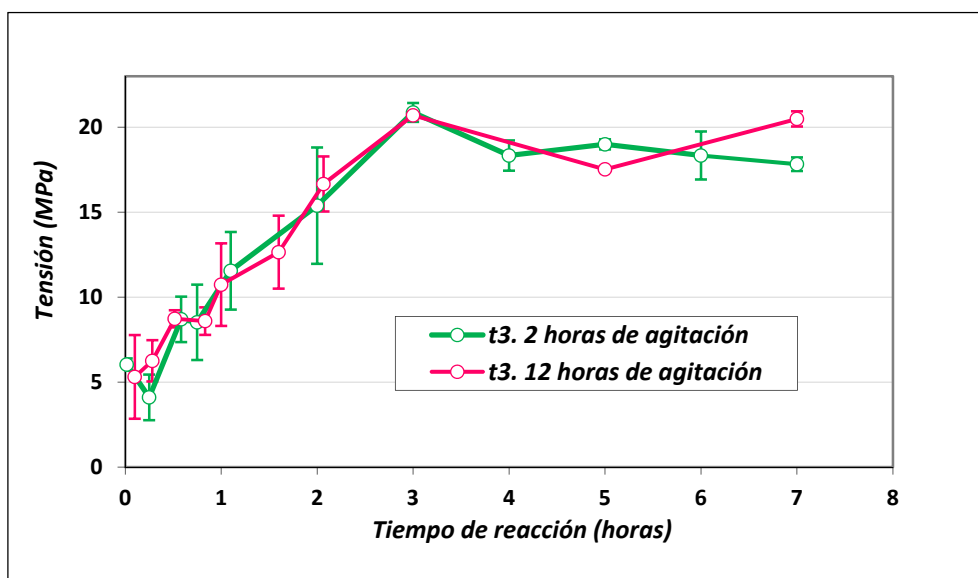
### 3.2.2. Influencia del tiempo de agitación látex-peróxido.

Como se ha comentado, el peróxido se añadía al reactor donde se encontraba el látex a la temperatura de reacción. La mezcla se mantenía con agitación durante dos horas hasta que se añadía la fructosa y el hierro, que iniciaban la reacción. En este ensayo se mantuvo la mezcla látex-peróxido con agitación y a la temperatura de reacción (50°C) durante 12 horas, para valorar si con dos horas de agitación era suficiente o sería conveniente extenderse más en el tiempo. Los resultados se muestran en la gráfica 6.



Gráfica 11. Influencia del tiempo de agitación látex-peróxido en la cinética de la formulación t3

En la cinética no se observan diferencias apreciables salvo en la parte inicial donde la nueva reacción es más rápida. En cuanto a las propiedades mecánicas no parece haber más diferencias que las debidas al error experimental, según se puede ver en la gráfica 7.



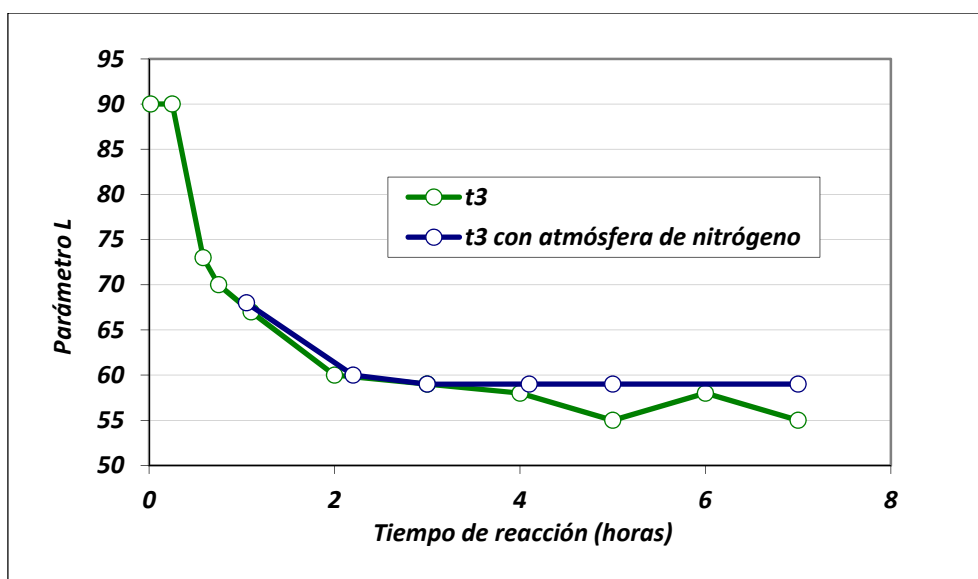
Gráfica 12. Influencia del tiempo de agitación látex-peróxido en la cinética de la formulación t3

En las prevulcanizaciones con azufre y acelerantes, al tiempo de agitación, se le denomina maduración<sup>8</sup>. Este tiempo, permite que las partículas de los ingredientes del sistema de vulcanización, migren a las partículas de caucho. Los filmes que se obtienen del látex prevulcanizado por este método, presentan una ligera mejoría en las propiedades mecánicas.

A la vista de los resultados obtenidos, el tiempo dado al peróxido en contacto con el látex en las demás prevulcanizaciones, antes de añadir el activador, parece ser suficiente para que los ingredientes del sistema de vulcanización entren en contacto con las partículas de látex.

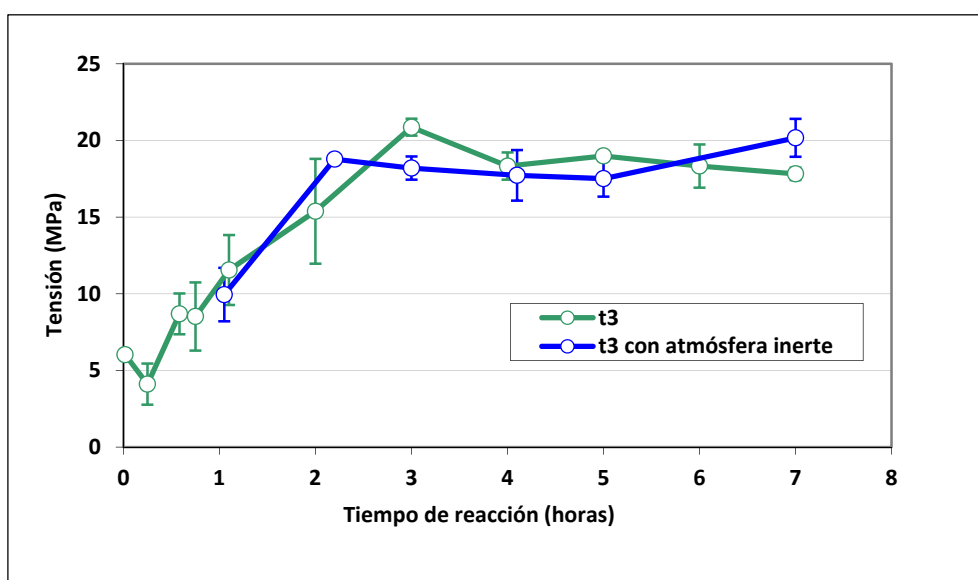
### **3.2.3. Influencia de la atmósfera inerte en la eficacia del peróxido.**

Los peróxidos sufren desactivación por contacto con el oxígeno<sup>10</sup>, por tanto parece apropiado realizar la prevulcanización en atmósfera inerte para valorar su influencia en la eficacia del peróxido. Al igual que en la prevulcanización anterior, se tomó como base la formulación t3 y no se cambió ningún aspecto de esta formulación, excepto que la reacción se realizó en atmósfera de nitrógeno. De esta prevulcanización sólo se hicieron 2 series de filmes. Una serie secada a temperatura ambiente para hinchamiento, y otra serie también secada a temperatura ambiente para medir propiedades mecánicas. Todos los filmes se lavaron en agua durante 20 horas. La curva de prevulcanización puede verse en la gráfica 13.



Gráfica 1313. Influencia de la atmósfera inerte en la cinética de la prevulcanización t3

En la cinética no se observan grandes diferencias y en las propiedades mecánicas no se observan grandes diferencias más allá del posible error experimental, como se puede observar en la gráfica 13. Por lo tanto, la eficacia del peróxido no parece verse afectada por la presencia de oxígeno durante la prevulcanización. Este dato es muy importante para fines industriales, ya que el proceso que se estudia no encarece los existentes, al no necesitar atmósfera inerte.



Gráfica 14. Influencia de la atmósfera inerte en la tensión a rotura de la formulación t3

### 3.3. EMPLEO DE COAGENTES DE LA VULCANIZACIÓN.

#### 3.3.1. Introducción

Para intentar mejorar las propiedades de la formulación base (t3) se van a utilizar coagentes.

Los coagentes son monómeros multifuncionales altamente reactivos en presencia de radicales libres. Estos se injertan fácilmente en las cadenas poliméricas de caucho, para formar complejas redes reticuladas. Aumentando la eficiencia en el entrecruzamiento e influyendo de también en la estructura molecular de este<sup>11</sup>.

Estas moléculas polifuncionales en conjunción con un sistema de vulcanización a base de peróxidos, pueden ser incorporadas dentro de la estructura de la red durante la reacción de vulcanización, formando los llamados “puentes de coagentes<sup>12</sup>”, modificando los entrecruzamientos carbono-carbono producidos por peróxido en la prevulcanización.

Los estudios<sup>12,13</sup> encontrados al respecto sugieren que los coagentes, además de injertarse en la cadena del polímero, también producen reacciones de homopolimerización.

La reacción entre el caucho natural y el radical producido por la descomposición del peróxido da lugar a los macroradicales:

Por acoplamiento de los macroradicales formados se produce entrecruzamiento sin pérdida del doble enlace. En cambio si se produce homopolimerización hay pérdida del doble enlace y zonas o dominios con alto entrecruzamiento.

La reacción entre un coagente trifuncional y el radical libre procedente del peróxido<sup>11</sup> se muestra en la ilustración 10.

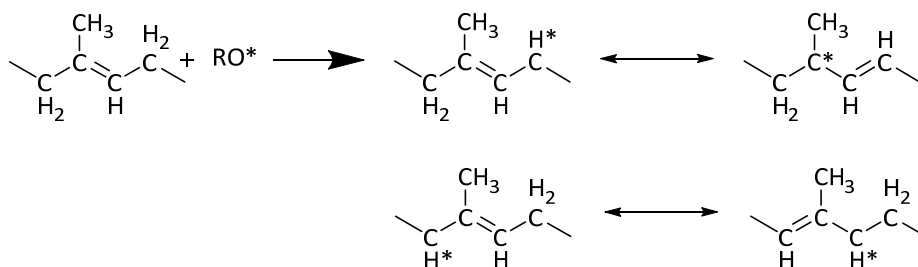
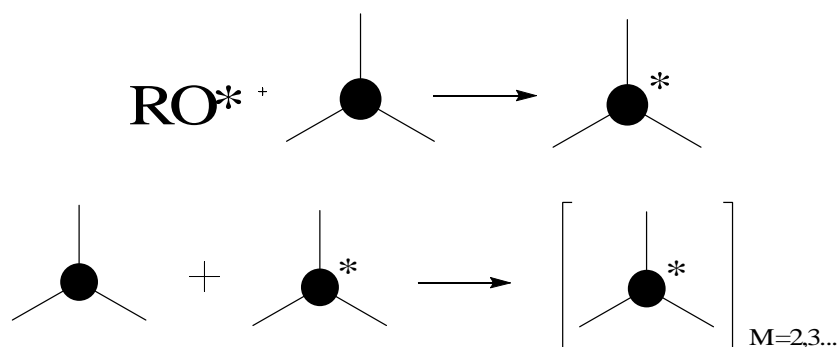
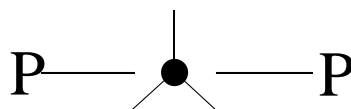


Ilustración 8. Reacción entre el caucho natural y los coagentes de vulcanización



*Ilustración 11. Reacción entre un coagente trifuncional y un radical libre*

Y la reacción entre el caucho y el coagente:



*Ilustración 12. Reacción entre las cadenas de caucho y el coagente*

Donde "P" son las cadenas de polímero.

No obstante hay que subrayar que el mecanismo de entrecruzamiento en un sistema de vulcanización con peróxidos y coagentes no está esclarecido.

Estas sustancias mejoran notablemente las propiedades de los artículos vulcanizados con peróxidos<sup>14</sup>. Por esta razón son muy empleados en la industria del caucho, sobre todo para vulcanizar cauchos que no contienen insaturaciones, ya que se pueden minimizar las inconveniencias del uso de peróxidos.

En el mundo del látex no se tiene constancia de su uso, y la bibliografía al respecto es inexistente.



### 3.3.2. Empleo de coagentes en prevulcanizaciones con peróxidos

Existe una gran oferta comercial de muchos tipos de coagentes, y algunas casas comerciales ofrecen estos productos libres de compuestos que puedan dar lugar a la formación de N-nitrosaminas.

Como se ha comentado, su uso es habitual en la industria<sup>12</sup> del caucho cuando se utilizan peróxidos para la vulcanización, no siendo así en la industria del látex.

Se escogieron dos coagentes comerciales; un metacrilato difuncional (Saret® 521) y otro trifuncional. (Saret® 517). El motivo de elegir estos dos coagentes, estuvo basado en las especificaciones técnicas de los fabricantes, se pretende valorar la mejora producida en la tensión a rotura de los vulcanizados.

Además de entre los posibles candidatos, se eligieron estos por ser líquidos y no contener zinc.

La elección de uno difuncional y otro trifuncional, se basa en la posibilidad de valorar el cambio que se producía en la densidad de entrecruzamiento, ya que el trifuncional debería dar una reticulación mayor de las cadenas de caucho, con unos nudos de entrecruzamiento más densamente poblados.

Con dichos coagentes se realizaron dos prevulcanizaciones por cada uno, con 1,6 y 3,2 ppcc respectivamente (a las que se nombraron A y B).

Las cantidades que se añadieron a las distintas prevulcanizaciones, se estimaron en función de la cantidad de peróxido, porque no existe documentación o referencias sobre qué cantidad debe utilizarse con látex. Todas las referencias que se encontraron al respecto estaban estipuladas para caucho sólido, especialmente EDPM y siliconas. En la tabla siguiente tabla se muestran las distintas formulaciones.

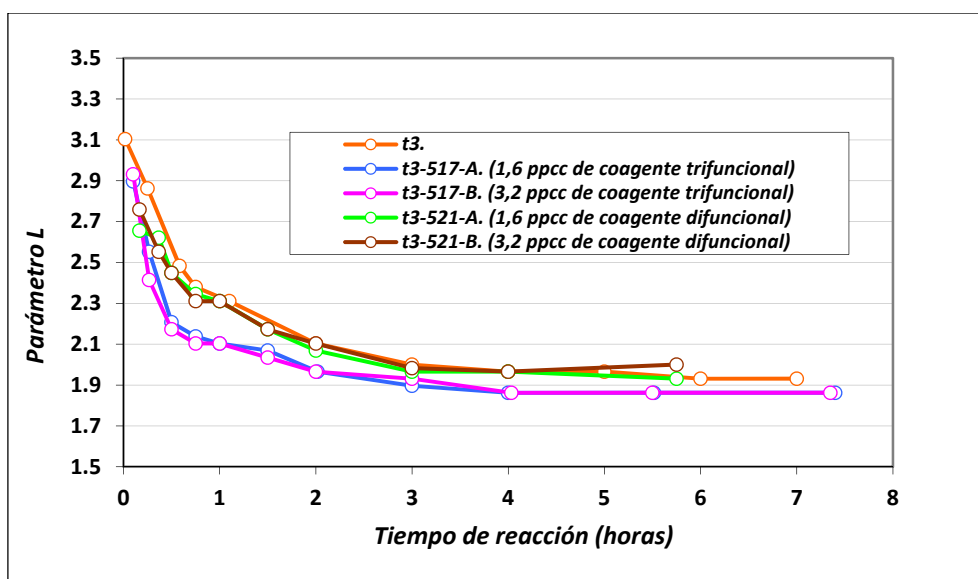
	<b>t3-517-A</b>	<b>t3-517-B</b>	<b>t3-521-A</b>	<b>t3-521-B</b>
<b>t-BuHP</b>	0,8 ppcc	0,8 ppcc	0,8 ppcc	0,8 ppcc
<b>Fructosa</b>	0,96 ppcc	0,96 ppcc	0,96 ppcc	0,96 ppcc
<b>Hierro</b>	20 ppm por caucho sólido	20 ppm por caucho sólido	20 ppm por caucho sólido	20 ppm por caucho sólido
<b>SARET 517</b>	1,6 ppcc	3,2 ppcc	-	-
<b>SARET 521</b>	-	-	1,6 ppcc	3,2 ppcc
<b>Rel. molar (fructosa/t-BuHP)</b>	0,6	0,6	0,6	0,6

*Tabla 3. Formulaciones con coagentes*

Los resultados de la cinética se pueden observar en la gráfica 14, y las propiedades mecánicas en la gráfica 15. Los filmes que se obtuvieron con las prevulcanizaciones con coagentes, se secaron a 70°C, ya que sólo se quería valorar la influencia de los coagentes para mejorar las propiedades mecánicas.

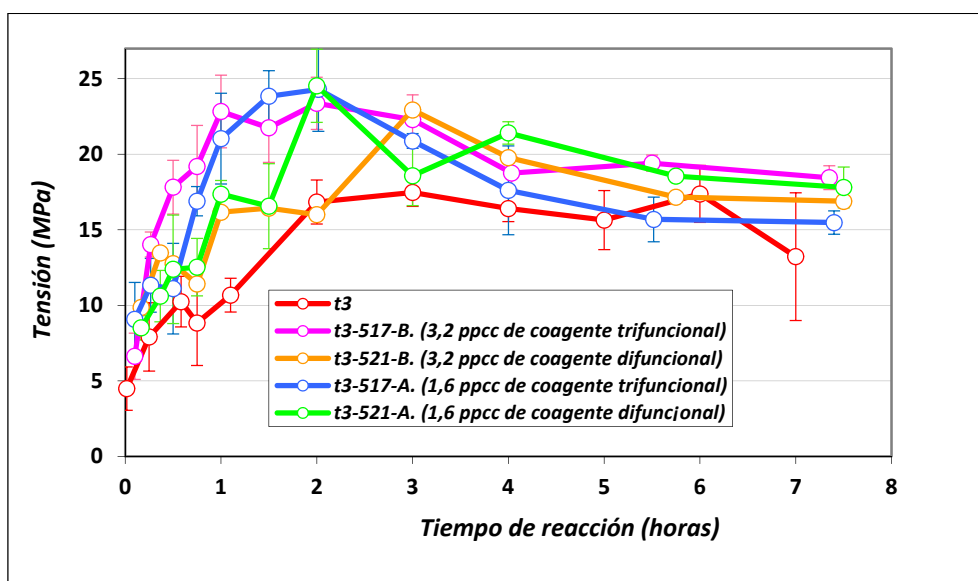
Como se observa en la gráfica 14, en la densidad de entrecruzamiento no parece que haya muchas diferencias entre el coagente difuncional y la t3. Si las hay en cambio entre el coagente trifuncional y la t3, como era de esperar. Por lo tanto se comprueba como el coagente trifuncional forma unos nudos de entrecruzamiento más densamente poblados, o con una funcionalidad mayor, ya que con la misma cantidad de peróxido que en la prevulcanización t3, se consigue una mayor densidad de entrecruzamiento.

De forma análoga, el hecho de que la densidad de entrecruzamiento aumente con el coagente trifuncional, manteniéndose constante la cantidad de peróxido empleada confirma la existencia de puentes de coagentes entre las cadenas de caucho.



Gráfica 14. Cinética de las formulaciones con coagentes

Respecto a las propiedades mecánicas (gráfica 15), se observa como aumenta la tensión a rotura en ambos coagentes.



Gráfica 15. Propiedades mecánicas de formulaciones con coagentes

El empleo de los coagentes en la formulación mejora significativamente la tensión a rotura de los filmes, no obstante se observa una reversión en la tensión a rotura a medida que aumenta el tiempo de prevulcanización, por lo tanto, se produce algún tipo de degradación de la red elastomérica formada.

Se obtienen mejores propiedades mecánicas con el coagente trifuncional que con el difuncional. La razón podría ser que a la formulación base (t3), le faltara densidad de entrecruzamiento para llegar a unas propiedades mecánicas óptimas, dado que con el coagente trifuncional se produce un aumento en los entrecruzamientos de las partículas de caucho.

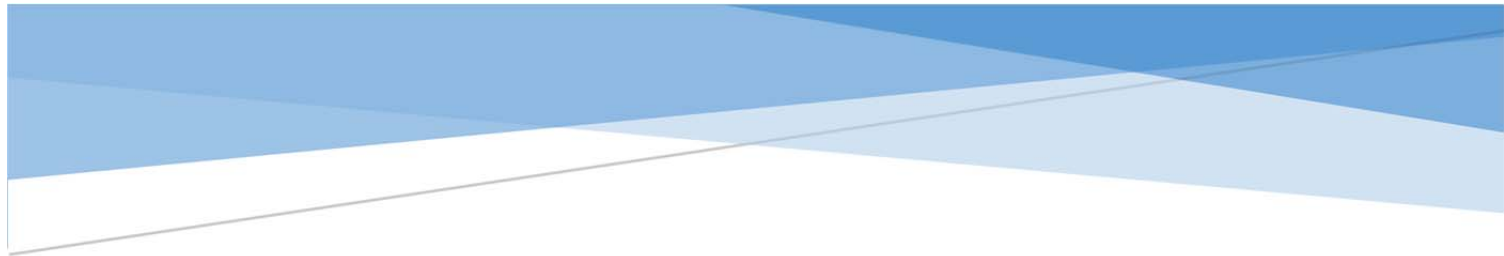
De las curvas de prevulcanización del coagente difuncional (Saret® 521) se comprueba como este coagente forma puentes de coagente entre las cadenas poliméricas de caucho. Ya que con prácticamente la misma densidad de entrecruzamiento que la prevulcanización t3 y el mismo método y temperatura en la formación de los filmes, tiene una tensión a rotura sensiblemente superior, por lo tanto la estructura de la red elastomérica tiene que ser forzosamente distinta.

Los máximos de las curvas de ambos coagentes tienen valores de tensión a rotura aceptables y competitivos comercialmente. Por lo tanto parece conveniente su adición en las formulaciones con este peróxido para mejorar las propiedades mecánicas. Habría que realizar más pruebas con más cantidad de coagente ya que las mayores cantidades tanto en uno como el otro han resultado dar mejores propiedades sin aumentar prácticamente la densidad de entrecruzamiento de la red.

### 3.4. BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Blackley, D. C. *Polymer Latices, Science and technology. Volume 3: Applications of Latices*. 2 edn, (Chapman & Hall, 1997).
- 2 Tangboriboonrat, P. & Lerthittrakul, C. Morphology of natural rubber latex particles prevulcanised by sulphur and peroxide systems. *Colloid and Polymer Science* **280**, 1097-1103 (2002).
- 3 Yip, E. & Cacioli, P. The manufacture of gloves from natural rubber latex. *Journal of allergy and clinical immunology* **110**, S3-S14 (2002).
- 4 Said, M. M., Pendle, T. D. & Blackley, D. C. Peroxide prevulcanization of natural rubber latex. *Journal of Natural Rubber Research* **5**, 27-40 (1990).
- 5 Davies, R. T. & Gazeley, K. F. Peroxide prevulcanization of natural rubber latex with t-butyl hydroperoxide. *Journal of Natural Rubber Research* **8**, 176-189 (1993).
- 6 Tangboriboonrat, P. *et al.* Morphology of peroxide-prevulcanised natural rubber latex: effect of reaction time and deproteinisation. *Colloid and Polymer Science* **282**, 177-181 (2003).
- 7 Jurado Egea, J. R. *et al.* Inorganic-organic hybrid membrane for ionic interchange, preparation thereof and use in electrochemical devices. (2008).

- 8 Royo, J. *Manual de Tecnología del Caucho*. 2 edn, (Consortio Nacional de Industriales del Caucho).
- 9 Amir-Hashim, M. Y. & Morris, M. D. NR Latex Vulcanisation- Pre vulcanisation and Post-Vulcanisation of Dipped NR Latex Films. *Journal of Rubber Research* **2**, 78-87 (1999).
- 10 Patai, S. *The Chemistry of Peroxides*. (John Wiley & Sons Ltd., 1983).
- 11 Oh, S. J. & Koenig, J. L. Solid-state NMR studies of cis-1,4-polyisoprene crosslinked with dicumyl peroxide in the presence of triallyl cyanurate. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **38**, 1417-1423 (2000).
- 12 Dikland, H. *Coagents in peroxide vulcanisations of EP(D)M rubber*. (Thesis/Dissertation, University of Twente., 1992).
- 13 Class, J. B. Fundamentals of crosslinking with peroxides. *Rubber show* **3** (1994).
- 14 Lu, Y. L., Liu, L., Tian, M., Geng, H. P. & Zhang, L. Q. Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate. *European Polymer Journal* **41**, 589-598 (2005).



## **CAPÍTULO 4**

### **CARACTERIZACIÓN MEDIANTE RMN DE BAJO CAMPO**



#### 4.1. INTRODUCCIÓN.

Esta tesis doctoral se gestó a partir de contratos con la industria, lo que nos permitió adquirir un amplio conocimiento de sus procesos y necesidades. Fruto de estas colaboraciones comprendimos que además de los problemas expuestos anteriormente, existía un gran problema por la falta de técnicas experimentales capaces de caracterizar de forma completa y cuantitativa el látex de caucho natural. Por ello, era extremadamente complejo poder correlacionar vulcanización, estructura y propiedades, siendo esta la clave para la obtención de nuevos materiales con propiedades a medida que puedan solucionar los problemas de salud expuestos.

La caracterización del látex de caucho natural es muy complicada debido a que para estudiar la estructura de la red de entrecruzamiento de estos materiales es necesario obtener información muy local de una matriz compleja en estado sólido. A lo largo de los diferentes proyectos en colaboración con la industria, se probaron diferentes técnicas para seguir la reacción de vulcanización, como la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), con la que intentamos estudiar la cinética por la cuantificación de reactivos extraídos de filmes fabricados con látex de diferentes tiempos de reacción o directamente extraídos del residuo de látex prevulcanizado que había sido centrifugado a altas velocidades. Sin embargo nos encontramos con una gran dificultad a la hora de deconvolucionar los picos de las curvas obtenidas, por lo que los resultados no fueron satisfactorios. Otra técnica que utilizada fue la calorimetría diferencial de barrido (DSC) con la que se intentó determinar las energías de activación y la cinética de las diferentes reacciones de prevulcanización que se llevaron a cabo. Pero de nuevo y pese a los grandes esfuerzos, nos encontramos con dificultades; sobre todo experimentales, ya que el látex perdía su agua y amoníaco en la cápsula de aluminio durante el experimento provocando resultados erróneos y no reproducibles. Asimismo, se intentó con el reómetro pero debido a que es necesario coagular la muestra para la realización del experimento, los resultados no son extrapolables a la reacción en látex.

Por lo expuesto anteriormente, y para cumplir el tercer y último objetivo de esta tesis doctoral: “dar respuesta a la dificultad para caracterizar de forma cuantitativa y sencilla el látex de caucho natural, su evolución durante el procesado y su producto transformado” era necesario encontrar un método de caracterización sencillo y económico para la caracterización cuantitativa y completa de la red de entrecruzamiento de una manera continua, directa y con posibilidad de automatización a lo largo de todo el proceso de transformación del látex de caucho natural, desde el material de partida hasta el producto acabado. En este sentido la



resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido se mostró como una técnica muy adecuada para los objetivos expuestos, por lo que durante la realización de esta tesis doctoral, nuestro grupo de investigación ha desarrollado y patentado la metodología necesaria para su aplicación al látex de caucho natural<sup>1</sup>.

La resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H-RMN) en estado sólido es una de las herramientas más potentes para el estudio y la caracterización de polímeros y materiales poliméricos. Estos experimentos suelen ser desarrollados en espectrómetros de alto campo, donde el elevado precio de la técnica y su mantenimiento, unido a la complejidad en la preparación de la muestra y posterior análisis, hace que su uso a nivel industrial se encuentre restringido. Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado que los espectrómetros de RMN de bajo campo, inicialmente diseñados para su uso como control de calidad en la industria (mucho más baratos, robustos y sencillos de utilizar), pueden aportar información idéntica sobre la dinámica y la estructura física (peso molecular, cristalinidad, red de entrecruzamientos, etc.) de los polímeros respecto de los espectrómetros de alto campo<sup>2</sup>, pero de una forma mucho más atractiva para la industria. Dentro de la ciencia y tecnología de elastómeros, la aplicación de secuencias avanzadas de RMN en espectrómetros de bajo campo ha permitido obtener información local y cuantitativa sobre aspectos fundamentales de estos materiales como la fracción de defectos de red, la densidad de entrecruzamientos y su distribución espacial, importancia de los entrelazamientos, interacciones caucho-partícula y su efecto amplificador durante la deformación de estos materiales. En muchos casos, esto supone importantes ventajas sobre las metodologías tradicionalmente empleadas en este campo, que suelen ser aproximaciones cualitativas, parciales e indirectas, además de ser una aproximación experimental sencilla y viable para la industria tanto desde un punto de vista económico como técnico. Este beneficio se ve magnificado en el caso de la industria del látex, debido fundamentalmente a la complejidad de la estructura del material, lo que provoca la escasez de aproximaciones experimentales capaces de aportar información completa y cuantitativa sobre la estructura del material durante las diferentes fases de la transformación industrial del mismo.

En esta tesis doctoral se pretende mostrar que la aplicación de secuencias avanzadas de RMN en espectrómetros de bajo campo es una herramienta económica, robusta y sencilla, a la vez que versátil y potente, para la caracterización de látex de caucho natural sin necesidad de manipulación de la muestra.

#### 4.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL: PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Los diferentes experimentos de RMN de protón en el dominio del tiempo se realizaron en condiciones estáticas en un espectrómetro Bruker minispec mq-20. Este espectrómetro posee un campo magnético de 0.5 T con un tiempo característico para el pulso de 90° de 3  $\mu$ s y un tiempo muerto de 11  $\mu$ s, respectivamente. La temperatura del experimento se regula a través de un controlador de temperatura BVT3000 operando con aire.

En cualquiera de las diferentes etapas del proceso de transformación industrial del látex de caucho natural, e independientemente de la secuencia de pulsos elegida, el primer paso para realizar el análisis por medio del  $^1\text{H}$ -RMN es la preparación de la muestra. Para ello es necesario introducir una cantidad dada de muestra en un tubo de ensayo adecuado de acuerdo con la sonda utilizada en el espectrómetro. Para este trabajo de investigación, se utilizaron tubos de vidrio de 10 mm de diámetro y 17 cm de longitud.

Independientemente del estado de la muestra, esto es, látex (dispersión acuosa) o en estado seco (material sólido), es necesario utilizar una cantidad de muestra capaz de maximizar la señal de la misma, manteniendo a la muestra dentro del espacio en el cual el campo magnético del espectrómetro es máximo y homogéneo. En nuestro caso, debido a las características del espectrómetro utilizado, la muestra introducida en el tubo de ensayo debe tener una altura máxima aproximada de 5 mm (aproximadamente 0.25  $\text{cm}^3$ ). El látex de caucho natural comercial es una dispersión polimérica acuosa en la que el sistema coloidal se encuentra estabilizado debido, entre otros factores, a la presencia de amoníaco. Si este amoníaco se libera debido al aumento de temperatura, la estabilidad del sistema se ve afectada y el látex puede coagular en alguna extensión, por lo que es altamente recomendable sellar el tubo de ensayo, sobre todo, en experimentos de larga duración. Asimismo, con este método se evita la evaporación de agua, que en última instancia produce el mismo efecto.

En el caso de muestras de caucho secas, esta recomendación puede seguir aplicándose aunque no es tan crucial como en el caso de las muestras en estado látex. Finalmente es necesario introducir el tubo que contiene la muestra en el interior de la sonda a la temperatura de ensayo deseada. En el caso del látex de caucho natural se ha comprobado que la temperatura óptima de ensayo para la caracterización de la estructura de la red de entrecruzamientos es de 60°C, ya que es una temperatura suficientemente elevada (respecto de la  $T_g$  del polímero) como para poder tener una dinámica adecuada como para poder promediar en la ventana de tiempos característica en los experimentos de RMN, todas las

conformaciones segmentales accesibles por parte del sistema, minimizando los efectos de evaporación mencionados anteriormente.

#### 4.3. CONTENIDO EN SÓLIDOS.

El primer paso para la completa caracterización del proceso de transformación del látex hasta el producto final es, sin duda, el control de calidad del producto de partida. En este sentido, la característica principal es el contenido en sólidos totales (TSC) y el contenido en caucho seco (DRC). El látex de caucho natural utilizado es el mismo que el utilizado en los experimentos de prevulcanizaciones anteriores, esto es, látex doble centrifugado; por lo que como se ha visto, no existe una gran diferencia entre ambos factores debido a la eliminación de sustancias no caucho en las sucesivas centrifugaciones. Los valores de referencia indicados en la hoja técnica, fueron de: TSC = 62.6 %; DRC = 62.2 %, medidos de acuerdo con las normas establecidas.

Uno de los objetivos de esta sección de la tesis doctoral, es probar que el análisis del tiempo de relajación longitudinal (también llamado tiempo de relajación spin-red,  $T_1$ ) a través de medidas por RMN de bajo campo permiten cuantificar las diferentes fracciones que componen el material. Para ello se estudia el tiempo que necesitan los diferentes espines de los protones que componen las muestras para lograr la saturación en su magnetización. Existen varios procedimientos experimentales para medir el tiempo de relajación spin-red,  $T_1$ , en nuestro caso, se utilizó la secuencia clásica de recuperación de la saturación o *Saturation Recovery*. Esta secuencia de pulsos ha sido ampliamente utilizada y está descrita en la literatura<sup>3,4</sup>. En ella, se aplican una serie de pulsos de radiofrecuencias de forma aleatoria durante un período de tiempo determinado con el fin de eliminar cualquier tipo de magnetización residual, para posteriormente adquirir los espectros a diferentes tiempos de magnetización.

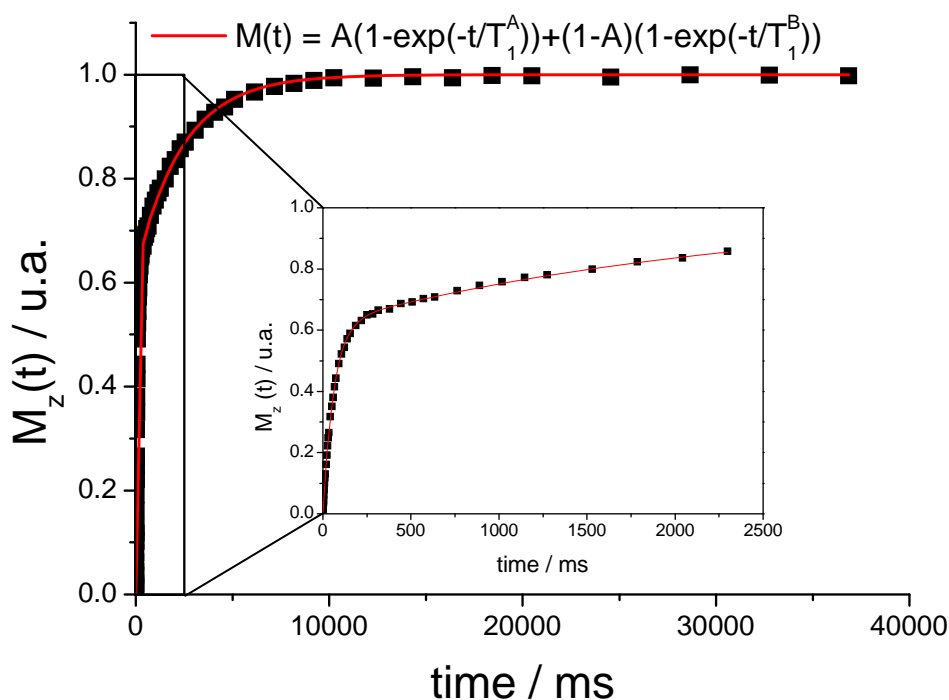
En presencia de un campo magnético los espines que componen una muestra (en esta tesis doctoral nos centraremos en el estudio de protones) comienzan a realizar un movimiento de precesión alrededor del campo magnético con una frecuencia determinada (frecuencia de Larmor), sin embargo, se tiene una distribución isotrópica de polarización de espín que no aporta al momento magnético total de la muestra. Cada una de las moléculas conforma pequeños campos magnéticos, que cambian constantemente con la orientación de la molécula en el espacio. Por tanto, los espines precesan alrededor de un campo magnético generado a partir de un campo estático (externo a la muestra) y pequeños campos microscópicos (debido a las moléculas que conforman la muestra) que varían con el tiempo, y que adquieren

cualquier dirección en el espacio. Estas fluctuaciones, en presencia de un campo magnético externo, son el origen de la eliminación de la isotropía de distribuciones de polarización de espín y por lo tanto de la aparición de un momento magnético macroscópico y observable a lo largo del tiempo. Este proceso, que se conoce como relajación de espín-red o relajación longitudinal suele presentar un comportamiento exponencial caracterizado por un tiempo de relajación,  $T_1$  de acuerdo con la expresión:

$$M(t) = M_0 (1 - \exp(-t/T_1))$$

Donde  $M(t)$  y  $M_0$  corresponden a la magnetización nuclear de espines a un tiempo dado ( $t$ ), y en el equilibrio térmico, respectivamente. Estos tiempos característicos espín-red dependen en gran medida (aparte del campo magnético externo y la temperatura) de las fluctuaciones del ambiente. Por esa razón, diferentes ambientes de un mismo espín, provocan relajaciones longitudinales diferentes, pudiéndose cuantificar el número de espines (en nuestro caso protones) dentro de los diferentes entornos.

En el látex de caucho natural existen dos grandes fracciones (entornos) constituidas por una fase polimérica, que es sólida en su comportamiento y por tanto con movilidad mucho más restringida (fase dispersa) y una fase continua acuosa (líquida con un movimiento isotrópico). Dentro de la fase continua, existen otros componentes como pequeñas moléculas, proteínas y fosfolípidos formando parte de la membrana de las partículas, y otras que dependiendo de su naturaleza podrán estar dispersas o disueltas en la fase acuosa, o bien unidas a la superficie que conforman las partículas de polimérica. En cualquier caso, a través de este tipo de experimentos (medidas de  $T_1$ ) de RMN es posible identificar dos diferentes comportamientos: una fase con tiempos de magnetización cortos (fase sólida) y otra fase en la que la magnetización nuclear de espines necesita mucho más tiempo para producirse (debido a la naturaleza líquida de la misma), tal y como puede observarse en la gráfica 1.



Gráfica 1. Evolución de la magnetización longitudinal de la muestra de caucho natural con el tiempo medido a través de un espectrómetro de RMN de bajo campo. La figura insertada representa una ampliación de la región a tiempos de magnetización más cortos donde se observa con mayor claridad los dos comportamientos característicos de las muestras de látex: fase caucho y fase acuosa. La línea representa el mejor de los ajustes a un comportamiento exponencial doble.

El comportamiento de ambas fracciones es aditivo, por lo que tras la normalización respecto de la magnetización máxima ( $M_0$ ), es posible el análisis cuantitativo de la misma a través de un ajuste a una exponencial doble:

$$M(t) = A (1-\exp(-t/T_1^A)) + (1-A) (1-\exp(-t/T_1^B))$$

Este ajuste puede realizarse con cualquiera de los diferentes paquetes matemáticos que se ofertan en el mercado, donde  $A$  es la fracción de la fase caucho,  $T_1^A$  es el tiempo característico de relajación espín-red de la fase A, esto es, fase caucho, mientras que  $T_1^B$  es el

tiempo de relajación de la fase B; en nuestro caso la fase acuosa. A través de este procedimiento experimental se determinó que el contenido en fase caucho del látex de partida utilizado como ejemplo, supone un  $62.1 \pm 0.2$  % del total de la muestra, lo cual se encuentra en perfecta concordancia con los datos obtenidos a través de los procedimientos tradicionales (TSC = 62.6%; DRC = 62.2%). A través del ajuste a los datos experimentales (en el ejemplo mostrado en la gráfica 1, el coeficiente de correlación del ajuste es de 0.9998) también es posible obtener información cuantitativa sobre el tiempo de relajación espín-red de la fase caucho ( $T_1^A = 62.2 \pm 0.5$  ms), el cual es muy inferior al tiempo requerido por la fase acuosa para magnetizarse ( $T_1^B = 2388 \pm 28$  ms).

Sin embargo, a través de este procedimiento experimental, el análisis completo de la fracción de fase caucho en una muestra de látex (teniendo en cuenta que se realizaron 16 barridos por cada tiempo de magnetización) supone aproximadamente 15 minutos de trabajo, sin necesidad de manipular la muestra. Por lo tanto se trata de un procedimiento mucho más rápido, y por lo tanto más atractivo para el control de calidad en la industria que los métodos tradicionalmente utilizados para este fin, es decir, medición del TSC y DRC (ver sección 1.2.6.).

#### **4.4. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE RED: EFECTO DEL PROCESO DE PREVULCANIZACIÓN, SECADO Y POSTVULCANIZACIÓN.**

Una de las lagunas más importantes dentro de la caracterización de estos materiales lo constituye la falta de técnicas experimentales capaces de determinar la estructura de red de entrecruzamiento de las partículas de caucho cuando éstas se encuentran dispersas en agua (estado de látex). En este sentido, la resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido es una de las herramientas más versátiles y potentes para el estudio de la estructura y dinámica molecular en redes elastoméricas. Esta información tan local se encuentra codificada en el acoplamiento dipolar residual,  $D_{res}$ , existente entre los diferentes protones que componen el sistema, siendo éste el parámetro de RMN observable. Es posible utilizar diferentes metodologías experimentales para obtener información de  $D_{res}$  a través del RMN, sin embargo, los experimentos de doble coherencia cuántica (DQ), o de forma más general de múltiple coherencia cuántica (MQ), se han mostrado como una de las aproximaciones más recientes y versátiles para medir los débiles acoplamientos dipolares presentes en las redes elastoméricas<sup>2,5,6</sup>. Este hecho permite estudiar de manera independiente la dinámica segmental de las cadenas y la estructura de estas redes elastoméricas, pudiendo cuantificar los

diferentes factores que la caracterizan: defectos de la red, densidad de entrecruzamientos y su distribución espacial.

La secuencia de pulsos para realizar estos experimentos fue desarrollada por Baum y Pines<sup>7</sup> y posteriormente modificada para aportarla mayor robustez al ser aplicada a materiales con un débil acoplamiento dipolar como redes elastoméricas o geles<sup>2,5,6</sup>. En esta sección únicamente serán descritos aquellos aspectos experimentales diferenciadores en el uso de esta secuencia de pulsos para la caracterización de látex elastoméricos.

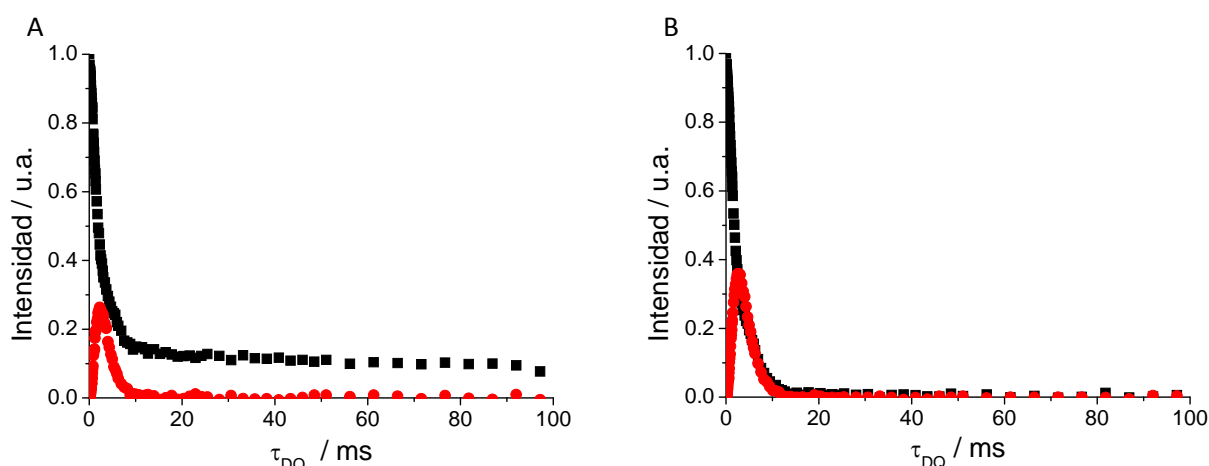
En polímeros lineales (no entrecruzados) los rápidos movimientos de los segmentos que conforman las cadenas poliméricas hacen que los acoplamientos dipolares (dependientes de la distancia y el ángulo de los diferentes protones que conforman la muestra) disminuyan con la temperatura (o el tiempo) de acuerdo con los diferentes regímenes dinámicos que caracterizan a estas macromoléculas. A temperaturas suficientemente altas (en el régimen de la difusión libre) los movimientos son totalmente isotrópicos haciendo que la constante de acoplamiento dipolar sea nula. Sin embargo, en las redes elastoméricas, la presencia de entrecruzamientos o cualquier otra restricción topológica provoca la persistencia de una cierta anisotropía en el movimiento de las cadenas poliméricas y por tanto un acoplamiento dipolar residual ( $D_{res}$ ) entre los segmentos de las cadenas, que define el parámetro de orden dinámico ( $S_b$ ). Por tanto, el valor de  $D_{res}$  es directamente proporcional al número de constricciones (independientemente de su naturaleza), y su distribución refleja la distribución espacial de estas constricciones. En el caso del caucho natural, es posible relacionar la densidad de entrecruzamientos ( $\nu_{RMN}$ ) con el observable  $D_{res}$  a través de la relación:

$$M_c^{NR} = 617 \text{ Hz} / (D_{res}/2\pi) \text{ kg/mol} = 1/(2 \nu_{RMN}),$$

Donde  $M_c^{NR}$  es el peso molecular entre restricciones para una muestra de caucho natural.<sup>2,6</sup>

En este trabajo se pretenden aplicar los experimentos de doble coherencia cuántica de protón realizados espectrómetros de RMN de bajo campo en muestras de látex de caucho natural, tanto en estado látex, como en películas de caucho secas, para determinar de una manera cuantitativa y directa la densidad de entrecruzamientos,  $\nu_{NMR}$ , y su distribución espacial.

La principal ventaja del RMN de doble coherencia cuántica respecto de otros experimentos, especialmente aquellos de relajación transversal (ampliamente utilizados en el pasado), es que en un mismo experimento se pueden obtener dos series de datos diferentes: la intensidad de doble coherencia cuántica,  $I_{DQ}$ ; y la intensidad de referencia,  $I_{ref}$  en función del tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica,  $\tau_{DQ}$ . Ambas intensidades decaen con el tiempo  $\tau_{DQ}$  ya que codifican información dinámica (adicionalmente a la información estructural), tal y como muestra la Figura 2. Sin embargo, la contribución de esta relajación es prácticamente idéntica en ambas señales, lo que permite a través de un proceso de



normalización<sup>2,5,6</sup> punto por punto separar la contribución dinámica (dependiente de la temperatura y definida en  $I_{\Sigma MQ}$ ) del efecto de la estructura de la red de entrecruzamientos (independiente de la temperatura y codificada en  $I_{nDQ}$ ) sin necesidad de recurrir a ningún modelo teórico, algo que no puede realizarse en los tradicionales experimentos de relajación transversal.

*Gráfica 2. Representación de la evolución de la intensidad de referencia (■  $I_{ref}$ ) y de doble coherencia cuántica (●  $I_{DQ}$ ) en función del tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica ( $\tau_{DQ}$ ) en una muestra de látex de caucho natural en dispersión acuosa (A) y y tras su secado y formación de una película delgada (B). Las medidas fueron realizadas a través de un espectrómetro de RMN de bajo campo.*

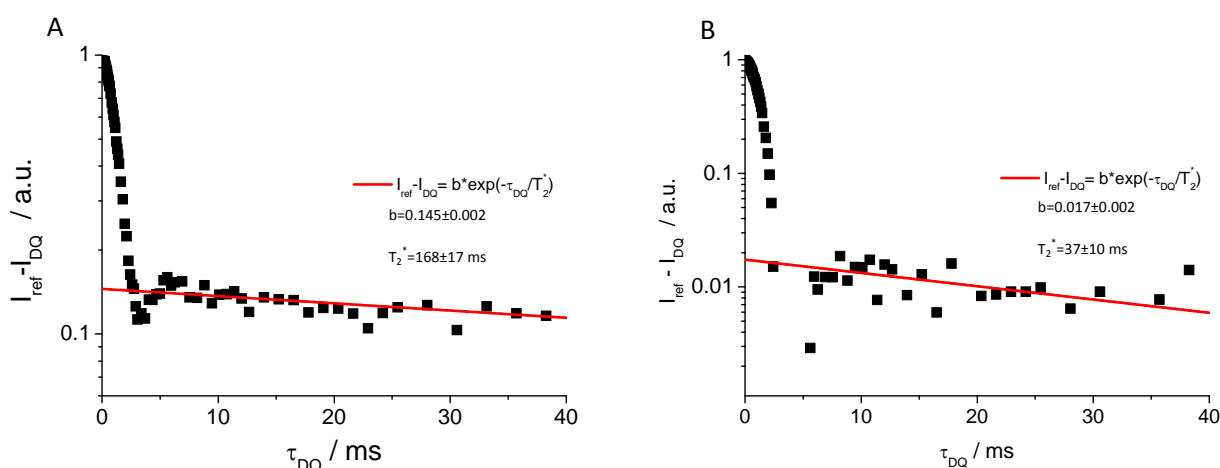
La suma de los datos experimentales obtenidos ( $I_{DQ}+I_{ref}$ ) representan la magnetización total de la muestra, esto es, la señal proveniente de los segmentos de red acoplados dipolarmente y la señal de los protones no acoplados dipolarmente (con movilidad isotrópica). La fracción de cada uno de estos protones se caracteriza por una relajación lo suficientemente diferente como para identificar y sustraer la contribución de los protones no acoplados



dipolarmente, caracterizados por una relajación exponencial mucho más lenta (ver gráfica 3), de la intensidad total:

$$I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref} - b * e^{-\tau_{DQ}/T_2^*}$$

Donde  $b$  es la fracción de protones no acoplados dipolarmente y  $T_2^*$  su tiempo de relajación transversal característico. La fracción de protones no acoplados dipolarmente en las muestras analizadas ( $b$ ), tienen su origen en la presencia de fase acuosa y/o los defectos de la red de la fase caucho, es decir, terminales de cadena, cadenas colgantes, lazos, etc. Por ello es superior en el caso de las muestras en estado látex (ambos factores están presentes, como puede observarse en la Gráfica 3A) que en las muestras secas, donde únicamente estarían presentes los defectos de red (ver gráfica 3B).

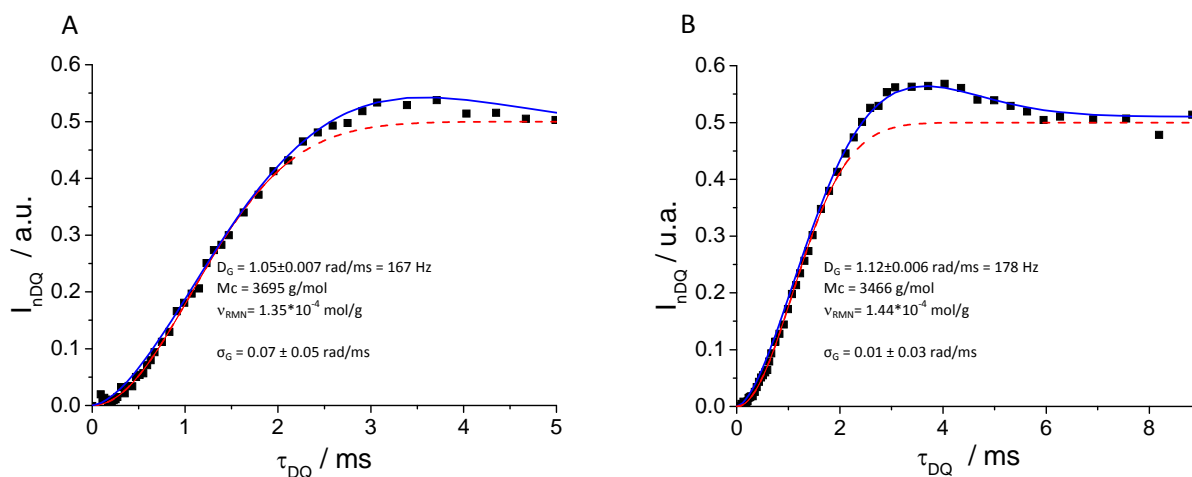


Gráfica 3. Identificación de la fracción de protones no acoplados dipolarmente de una muestra de látex de caucho natural en dispersión acuosa (A) y tras su secado y formación de una película delgada (B).

Una vez obtenida  $I_{\Sigma MQ}$  que define la contribución dinámica de la señal de RMN, se utilizará para obtener la intensidad de doble coherencia cuántica normalizada,  $I_{nDQ}$ , que no es más que el cociente de  $I_{DQ}$  entre la intensidad total de todos los segmentos acoplados,  $I_{\Sigma MQ}$ :

$$I_{nDQ} = I_{DQ} / I_{\Sigma MQ}$$

De esta forma podemos obtener  $I_{nDQ}$ , que es una curva creciente, totalmente independiente de los movimientos segmentales (dinámica segmental), y que depende exclusivamente de la constante de acoplamiento dipolar (gráfica 4), y por tanto de la estructura de la red de entrecruzamientos de estos materiales (independientemente de su estado: látex o en película seca), tal y como se ha explicado anteriormente.



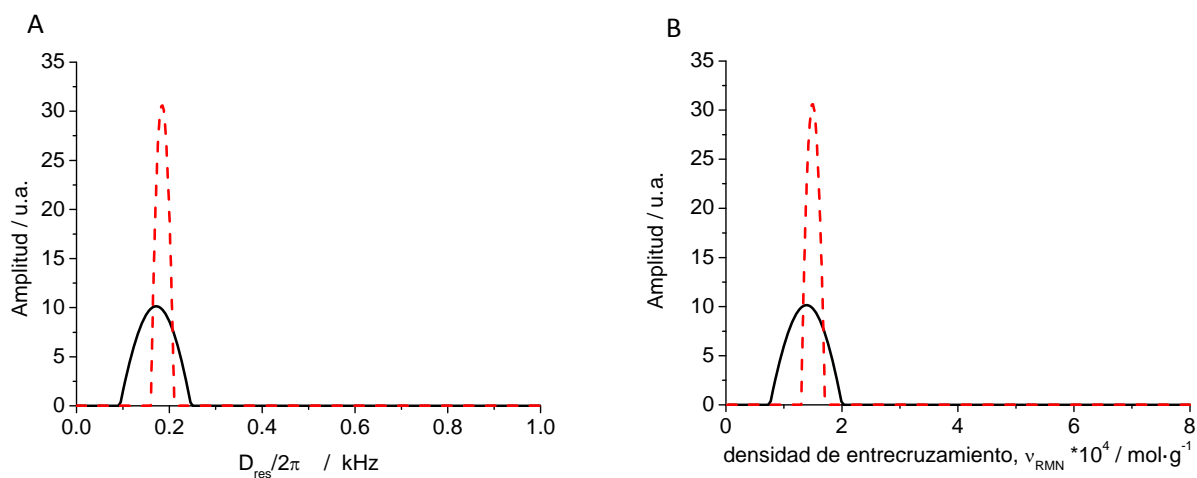
Gráfica 4. Evolución de la intensidad de doble coherencia normalizada ( $I_{nDQ}$ ) en función del tiempo de evolución  $\tau_{DQ}$  de una muestra de látex de caucho natural en dispersión acuosa (A) y tras su secado y formación de una película delgada (B). Esta intensidad únicamente depende de la estructura de red de entrecruzamiento (es totalmente independiente de la dinámica molecular) y por tanto es posible obtener una caracterización cuantitativa de la densidad de entrecruzamientos suponiendo una distribución espacial Gaussiana de los mismos (línea sólida) o bien ajustando a su distribución real obtenida a través del proceso de regularización (línea punteada). Insertado en la figura únicamente se indican los parámetros estructurales obtenidos asumiendo una distribución Gaussiana.

Para evaluar las interacciones dipolares así como su distribución, relacionado por tanto con la distribución espacial de los entrecruzamientos formados, es posible ajustar  $I_{nDQ}$  asumiendo una distribución Gaussiana de acoplamientos dipolares:

$$I_{nDQ} = \frac{I}{2} \times \left[ 1 - \frac{\exp\left(-\frac{\frac{2}{5}D_G\tau_{DQ}^2}{1 + \frac{4}{5}\sigma_G\tau_{DQ}^2}\right)}{\sqrt{1 + \frac{4}{5}\sigma_G^2\tau_G^2}} \right]$$

Donde  $D_G$  y  $\sigma_G$  son la constante de acoplamiento residual media y su desviación estándar, respectivamente.

Es posible también obtener información sobre la distribución real de los entrecruzamientos (sin necesidad de asumir la función que la define) a través de un proceso de inversión numérica. Utilizando la ecuación anteriormente descrita (con  $\sigma_G=0$ ) como función de Kernel y utilizando el proceso de regularización de Tikhonov<sup>8</sup> es posible obtener una representación cuantitativa de la distribución real de los acoplamientos dipolares, tal y como se muestra en la gráfica 5. En este sentido es importante resaltar que en la mayoría de las muestras de látex natural vulcanizado con DPTT la aproximación a una distribución Gaussiana es bastante correcta, evitando de esa forma posibles artefactos matemáticos derivados del proceso de regularización.



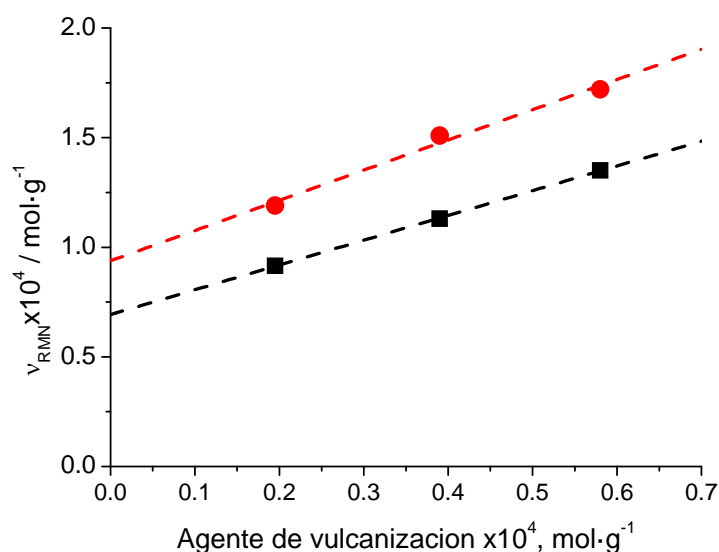
*Gráfica 5. Distribución espacial del acoplamiento dipolar en la muestra de látex de caucho natural látex pre-vulcanizada en dispersión acuosa (línea sólida) y tras su secado y formación de una película delgada (línea punteada), (A), la cual se encuentra directamente relacionada con la distribución espacial de la densidad de entrecruzamiento (B).*

A través del procedimiento experimental detallado en esta sección se puede realizar una caracterización completa de la estructura de las redes elastoméricas en muestras de látex en cada uno de los diferentes procesos de transformación utilizados en la fabricación de productos a nivel industrial. Para demostrar este punto, se empleó la formulación de referencia basada en un donador de azufre tipo DPTT como sistema de vulcanización (ver capítulo 2).

El primer paso consiste en la adición de los diferentes ingredientes que conforman la formulación de referencia, y su homogeneización a través de una agitación mecánica suave sin formar vórtice. Seguidamente, el proceso de prevulcanización se realiza a una temperatura de 60°C durante 11 horas, atendiendo a los resultados descritos en el capítulo 2 de esta tesis. El producto obtenido tras la reacción de prevulcanización es una perfecta dispersión acuosa de pequeñas partículas de caucho entrecruzadas, es decir, cada una de las partículas individuales de caucho constituye una red polimérica que no interacciona con el resto de partículas dispersas. Se utilizaron diferentes cantidades de agente de entrecruzamiento con el fin de observar el incremento de la densidad de entrecruzamiento de cada una de las partículas que conforman la dispersión acuosa de látex, esto es, se utilizaron las cantidades de la formulación de referencia multiplicadas por 1, 2 y 3, respectivamente. Como puede observarse en la Gráfica 6, los datos obtenidos a través de los experimentos de DQ-RMN muestran una correlación lineal entre la densidad de entrecruzamiento alcanzado en estado látex y la cantidad de agente entrecruzante. La pendiente de este ajuste lineal representa la eficiencia de la reacción de prevulcanización. En este caso la eficiencia es próxima a la unidad ( $\sim 1.1$ ), lo que quiere decir que cada mol de entrecruzamientos necesita un mol de DPTT para producirse. Por otro lado, es importante destacar que la extrapolación del ajuste lineal de los datos experimentales muestran una ordenada en el origen no es nula. Este valor de la ordenada en el origen cuantifica la contribución de los entrelazamientos elásticamente activos en la señal de RMN que representa el número real de constricciones que conforman la red de caucho.

Por lo tanto, queda demostrado que el procedimiento presentado anteriormente es especialmente sensible a la formación de entrecruzamientos y constricciones topológicas entre las diferentes cadenas de polímero que conforman cada una de las partículas, con la particularidad de su sencillez y rapidez tanto en la preparación de la muestra como en el análisis de la misma, ya que un análisis completo puede realizarse en aproximadamente 1 hora.

Es importante señalar que es imposible comparar las densidades de entrecruzamiento obtenidas a través del RMN con cualquier otro procedimiento experimental utilizado para la caracterización del látex, ya que actualmente no hay descrito ningún método de análisis aplicable en la industria capaz de determinar este parámetro en estado disperso. De esta forma es posible controlar prácticamente al instante, la estructura de la red resultante en estado látex y evaluar, por ejemplo la eficacia de la reacción de prevulcanización dentro del proceso de transformación del látex.

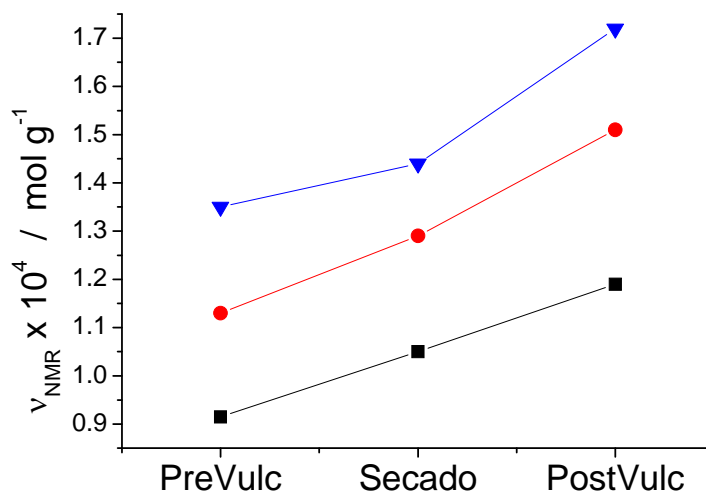


Gráfica 6. Relación existente entre la densidad de entrecruzamiento medido por RMN de acuerdo con los experimentos de DQ definidos en esta tesis y la cantidad de agente de vulcanización (DPTT) añadido en cada una de las formulaciones estudiadas. Estos datos fueron obtenidos en muestras en dispersión acuosa (estado látex) tras el proceso de prevulcanización (■) y una vez secados y sometidos a un proceso de postvulcanización (●).

Siguiendo con el proceso de transformación habitual en la industria, el látex prevulcanizado fue utilizado para generar películas delgadas de aproximadamente 100  $\mu$ m de

espesor. Para ello se extendió el látex prevulcanizado sobre una superficie lisa y se eliminó el agua a temperatura ambiente durante un tiempo suficiente como para tener una medida del peso de la muestra constante en una balanza de precisión ( $\pm 0.001$  g.), tal y como se ha hecho en los desarrollos de los capítulos anteriores. De esta forma se consigue obtener una película delgada y coherente totalmente sólida a partir del látex prevulcanizado. Finalmente se llevó a cabo un tratamiento de postvulcanización en el que las películas delgadas de caucho fueron sometidas a un tratamiento térmico de  $130^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos.

En la Gráfica 7 se presenta la evolución de la densidad de entrecruzamiento de tres muestras de látex vulcanizadas a partir de la formulación de referencia, con tres cantidades crecientes de agente de vulcanización ( $x_1$ ,  $x_2$ , y  $x_3$ ) en cada una de las fases del proceso de transformación: prevulcanización (PreVulc), secado y postvulcanización (PostVulc).



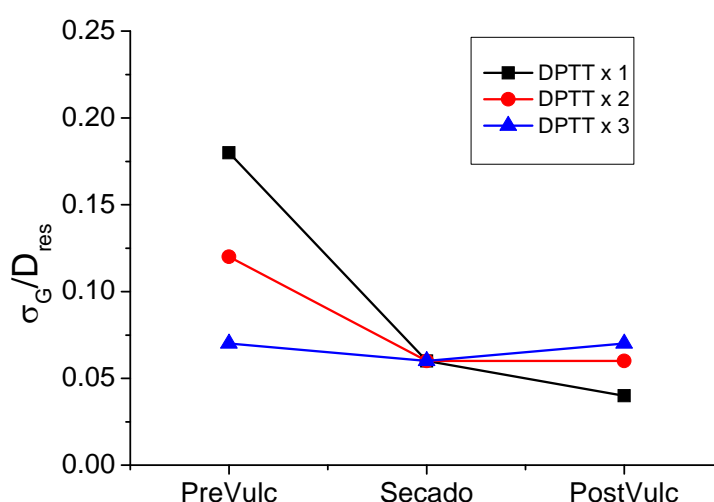
Gráfica 7. Evolución de la densidad de entrecruzamiento medida por RMN de bajo campo a través de los experimentos de DQ definidos en esta tesis durante las diferentes etapas de la que consta la transformación industrial del látex para la formulación de referencia  $x_1$  (■),  $x_2$  (●) y  $x_3$  (▲).

Como puede observarse, las muestras que contienen un mayor contenido en agente entrecruzante ( $x_3$ ) generan redes en el interior de las partículas caracterizadas por una mayor densidad de entrecruzamiento y una distribución espacial mucho más estrecha y homogénea (medida como la anchura relativa de la distribución de entrecruzamientos ( $\sigma_G$ ) respecto su

valor medio ( $D_{\text{res}}$ ) asumiendo una distribución Gaussiana) tras el proceso de prevulcanización (ver Gráfica 8).

Tras el proceso de secado y formación de películas delgadas la densidad de constricciones del compuesto aumenta independientemente de las características del látex prevulcanizado de partida. Esto demuestra la formación de nuevas interacciones entre las cadenas de caucho natural que conforman las muestras durante el proceso de secado a temperatura ambiente. La formación de constricciones topológicas adicionales durante el proceso de secado (medibles por RMN) reduce y homogeneiza el espacio conformacional de los diferentes segmentos poliméricos, reduciendo la entropía del sistema y por tanto, jugando un papel fundamental en las propiedades elásticas de estos materiales. Como consecuencia, la distribución espacial de constricciones se homogeneiza y se hace más estrecha (en comparación con las muestras prevulcanizadas en estado látex), difuminando las diferencias provocadas por la concentración de DPTT durante la prevulcanización tal y como muestra la Gráfica 8.

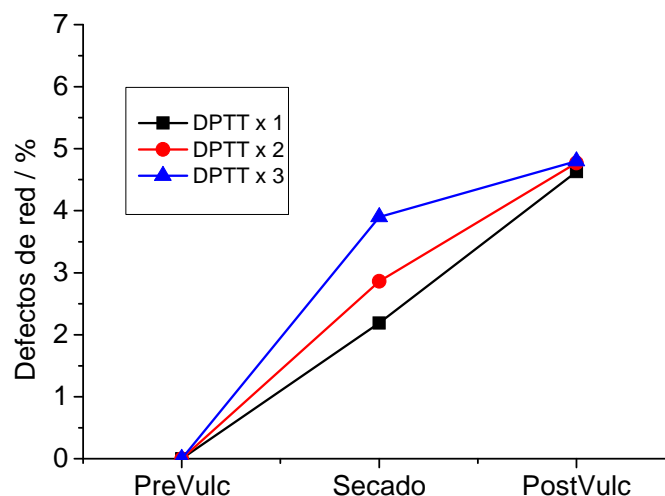
Estos resultados añaden nuevas incertidumbres sobre los métodos experimentales utilizados hasta el momento, ya que todos ellos analizan la densidad de entrecruzamiento (con mayor o menor exactitud) de las películas delgadas secas. Por tanto, esos datos obtenidos a través de los métodos tradicionales caracterizan de una manera parcial los cambios producidos en la estructura de red de entrecruzamientos de una forma global, a lo largo de los diferentes procesos que conforman el procesado del material, pero no pueden separar el efecto de cada una de las etapas. Como consecuencia, nunca pueden ser extrapolados para definir ni la estructura ni la evolución de la misma durante el proceso de prevulcanización.



Gráfica 8. Evolución de la distribución espacial de entrecruzamientos, medida como la anchura relativa de la distribución de entrecruzamientos ( $\sigma_G$ ) respecto su valor medio ( $D_{res}$ ) asumiendo una distribución Gaussiana, durante las diferentes etapas de la que consta la transformación industrial del látex

En la última etapa de procesado se llega a la postvulcanización, en la cual la estructura de red vuelve a transformarse a través del efecto del tiempo y la temperatura. Este proceso es muy utilizado en la industria del látex, ya que permite acelerar el proceso de secado y facilita la reorganización de los segmentos poliméricos en las películas delgadas. Durante esta etapa, las muestras pre-vulcanizadas con DPTT muestran un incremento de las interacciones entre las cadenas elastoméricas, debido tanto a la reorganización de los segmentos poliméricos en la película delgada como a la formación de nuevas interacciones químicas derivadas de la persistencia de cierta concentración de DPTT sin reaccionar durante la prevulcanización. Este hecho incrementa la eficiencia de la vulcanización (próxima a 1.4), reduce el peso molecular entre entrelazamientos y todo ello sin apenas modificar la homogeneidad de las películas formadas (Gráficas 6 y 8). Sin embargo, este tratamiento térmico es capaz de incrementar ligeramente la fracción de defectos de red existentes en el material (ver Gráfica 9), derivado de la conocida tendencia del caucho natural a escisión de cadenas a través de procesos termo-oxidativos.





Gráfica 9. Evolución de la fracción de defectos de red en las muestras de látex de caucho natural vulcanizado con DPTT a lo largo de las diferentes etapas de la que consta la transformación industrial del látex. En la etapa de prevulcanización no es posible cuantificar la fracción de defectos de red, ya que su señal se encuentra totalmente solapada por la fracción de protones no acoplados dipolarmente asociada al agua de la dispersión.

Estos resultados demuestran la necesidad de caracterizar la estructura del material en cada una de las etapas del procesado de una forma rápida, cuantitativa e intentando reducir al máximo la manipulación de la misma, algo totalmente imposible de conseguir a través de los métodos tradicionales de caracterización. En ese sentido los desarrollos experimentales basados en la aplicación de RMN de bajo campo poseen indudables ventajas sobre aquellas metodologías utilizadas hasta el momento, tal y como se ha demostrado en esta memoria.

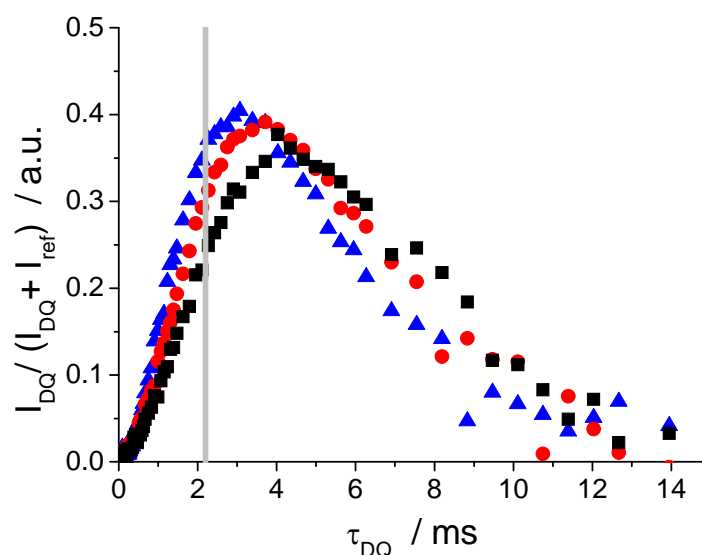
#### 4.5. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE PREVULCANIZACIÓN.

Hasta el momento, únicamente se ha demostrado la valía del proceso descrito en esta memoria para la evaluación de la estructura de las redes tras los diferentes procesos de transformación al que es sometido el látex durante su proceso industrial. Sin embargo, en muchas de estas etapas de transformación, es especialmente importante evaluar la evolución estructural de la muestra durante el proceso y no solo tras él. En este sentido, la etapa de prevulcanización es de especial interés, ya que en ella los diferentes reactivos añadidos al látex reaccionan con las cadenas elastoméricas para conformar una red de entrecruzamientos tridimensional. Por tanto, a través de su estudio es posible conocer cuándo la reacción ha finalizado y con ella el proceso. En la actualidad, como se ha visto a lo largo de esta memoria, este estudio se realiza a través de la toma de muestras de látex a diferentes tiempos de reacción, esto es, se preparan películas delgadas para cada uno de los tiempos y posteriormente se analiza el grado de entrecruzamiento de estas películas por cualquiera de los métodos tradicionales descritos anteriormente (ver sección 1.4.3.) Sin embargo, a las dificultades e incertidumbres intrínsecas a cada método de caracterización, hay que sumarle el hecho probado de que la estructura de la red se modifica durante el secado y formación de la película. Por ello, se pretende mostrar cómo el RMN de bajo campo puede ser utilizado para estudiar la cinética del proceso de prevulcanización en tiempo real (en continuo), en estado látex y sin necesidad de manipular la muestra, algo de gran importancia en la industria del látex de caucho natural y del látex en general.

El experimento de DQ mostrado hasta el momento necesita explorar diferentes tiempos de evolución de la doble coherencia cuántica ( $\tau_{DQ}$ ) para obtener información cuantitativa de la estructura de red elastomérica. Esto es posible siempre que la estructura de la red estudiada permanezca invariable durante el tiempo requerido para llevar a cabo el experimento (aproximadamente 1 hora). Sin embargo, durante el proceso de prevulcanización, los cambios estructurales que sufren las redes elastoméricas que se forman son constantes debido a la reacción de entrecruzamiento que se está produciendo. Por lo tanto, no es posible aplicar el experimento de DQ tal y como ha sido mostrado hasta ahora para estudiar el proceso de prevulcanización, ya que las redes elastoméricas se encuentran en constante evolución.

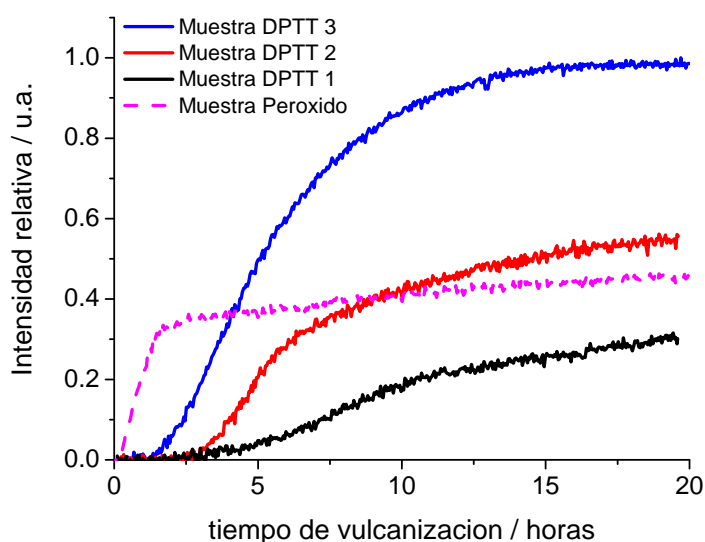
No obstante, si se analizan redes con diferentes densidades de entrecruzamiento (tras finalizar el proceso de prevulcanización, cuando éstas no continúan evolucionando con el tiempo) a través de los experimentos de DQ-RMN se puede comprobar (Figura 10) que la

intensidad a un único tiempo  $\tau_{DQ}$ , siempre que ese tiempo sea inferior al máximo que presenta cada una de las muestras, es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento de la red que se está formando. Por tanto esta es una prueba fundamental, que demuestra que la medición de las redes a un único tiempo de evolución de DQ, nos da información directa de la densidad de entrecruzamiento de las redes analizadas, aunque obviamente se pierde importante información estructural<sup>9</sup>. El principal beneficio de esta aproximación experimental es el tiempo de medida, ya que es posible obtener información, aunque sea parcial, sobre la densidad de entrecruzamientos de las redes en evolución durante el proceso de prevulcanización, en intervalos de 2 minutos aproximadamente.



Gráfica 8. Evolución de la intensidad de DQ con el tiempo  $\tau_{DQ}$  para tres muestras vulcanizadas con diferentes cantidades de DPTT (Formulación de referencia x1 (■), x2 (●) x3 (▲)). La muestra con mayor densidad de entrecruzamiento siempre muestra una intensidad mayor a cualquier tiempo de excitación, siempre que este se encuentre por debajo del máximo que definen cada una de las curvas medidas experimentalmente. La línea vertical continua define el tiempo de excitación seleccionado en este ejemplo para analizar la cinética de pre-vulcanización del látex elastomérico.

Una vez seleccionado el tiempo de excitación de DQ para el estudio de la evolución de la densidad de entrecruzamiento a lo largo del proceso de prevulcanización, se realizan diferentes medidas (en intervalos de 2 minutos) sobre la estructura que posee la red de entrecruzamiento en ese preciso instante, obteniéndose curvas cinéticas sobre el proceso, tal y como muestra la Figura 11.



Gráfica 9. Cinética de vulcanización de tres muestras de la formulación de referencia, entrecruzadas con diferente proporción de DPTT (x1, x2, x3), y la formulación t1, con hidroperóxido de ter-butilo a través de medidas del RMN de bajo campo.

Estas curvas cinéticas muestran todas las etapas características del proceso de vulcanización de los elastómeros. En el caso de las muestras pre-vulcanizadas con DPTT se observa una primera etapa de inducción donde los diferentes ingredientes reaccionan entre sí para generar el agente sulfurante activo, pero no se producen entrecruzamientos efectivos entre las cadenas elastoméricas, por lo que no se observa ningún tipo de incremento de la intensidad de DQ (relativa a la densidad de entrecruzamiento de las redes). Posteriormente el agente sulfurante activo generado en la etapa anterior reacciona con las cadenas elastoméricas produciendo la reacción de entrecruzamiento, donde se forman uniones entre las diferentes cadenas elastoméricas de caucho natural, generando una red tridimensional, y por lo tanto provocando el aumento de la intensidad medida por RMN. La pendiente de esa etapa se relaciona con la velocidad del proceso de entrecruzamiento. Finalmente, en ninguna de las muestras estudiadas se observa un “plateau” claro que indique el final de la reacción. Este hecho se debe a la existencia de dos procesos competitivos que se producen durante la prevulcanización: la difusión de los reactivos hacia el interior de la partícula de caucho y la reacción de dichos reactivos para formar entrecruzamientos. A medida que la reacción de entrecruzamiento se va produciendo, la difusión de ingredientes hacia el interior de la partícula se va limitando y por tanto con ella la reacción de entrecruzamiento. Estos dos procesos competitivos poseen una gran importancia en la estructura de la red de

entrecruzamientos formadas, tal y como se discutirá en la siguiente sección. Independientemente de este hecho parece claro que la intensidad relativa medida por RMN aumenta con la concentración de DPTT, indicando una mayor densidad de entrecruzamientos.

En el caso de la muestra pre-vulcanizada con peróxidos, la reacción comienza con la ruptura homolítica del peróxido generando radicales que son los artífices de la reacción de entrecruzamiento. Por esa razón, no existe la primera etapa de inducción, sino que la reacción de entrecruzamiento comienza inmediatamente después de aplicarle el tratamiento térmico, como se ha visto en el capítulo anterior. La reacción de entrecruzamiento con peróxidos es mucho más rápida que la reacción con DPTT.

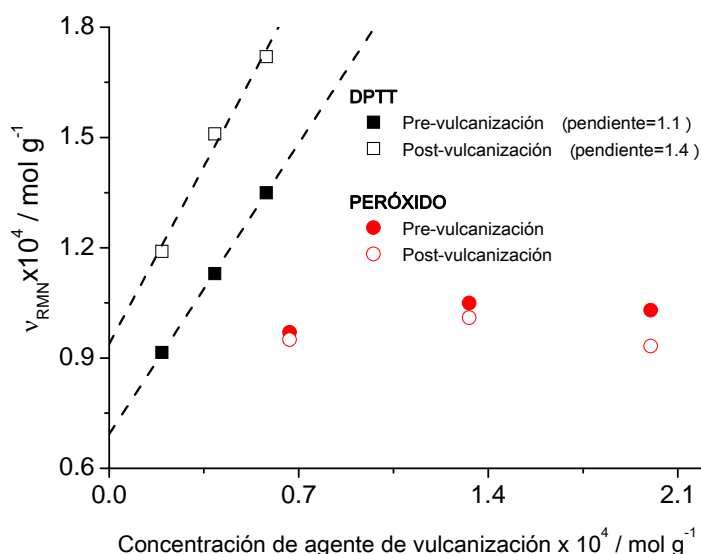
En cualquier caso, se ha demostrado que la aplicación de esta aproximación experimental, en la cual se utiliza el RMN de bajo campo, es una herramienta poderosa y versátil para estudiar la cinética del proceso de pre-vulcanización. A través de representaciones como la mostrada en la Figura 11 es posible determinar el tiempo de inducción de la reacción, la velocidad de vulcanización y el tiempo óptimo de pre-vulcanización. Este último suele evaluarse como el tiempo al cual se alcanza el 90, 95 o 97% de conversión de la reacción. Todo ello en tiempo real (la reacción se lleva a cabo en el interior del espectrómetro), sin necesidad de manipular la muestra y de una forma completamente automatizada, por lo que no requiere la presencia de ningún operario durante el transcurso de la reacción.

#### **4.6. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE RED: EFECTO DEL SISTEMA DE VULCANIZACIÓN.**

En esta sección se evaluará las diferencias en la estructura de red generada durante el procesado del látex de caucho natural atendiendo a dos de los sistemas más importantes empleados en esta memoria: donadores de azufre basados en DPTT e hidroperóxido de terbutilo.

Durante el proceso de prevulcanización con DPTT, únicamente los dos átomos de azufre centrales presentes en esta molécula podrían generar entrecruzamientos, por tanto, la máxima eficiencia de la reacción debería ser de 2 moles de entrecruzamientos (formados por puentes monosulfuros) por mol de DPTT. Como se ha discutido anteriormente, la eficiencia de

la reacción medida a través de los experimentos de RMN se encuentra en torno a la unidad, lo que demuestra la formación de entrecruzamientos disulfidicos o simplemente una reacción parcial del DPTT durante este proceso, lo que justificaría el incremento de la densidad de entrecruzamientos producido durante el posterior tratamiento de postvulcanización (Gráfica 12).

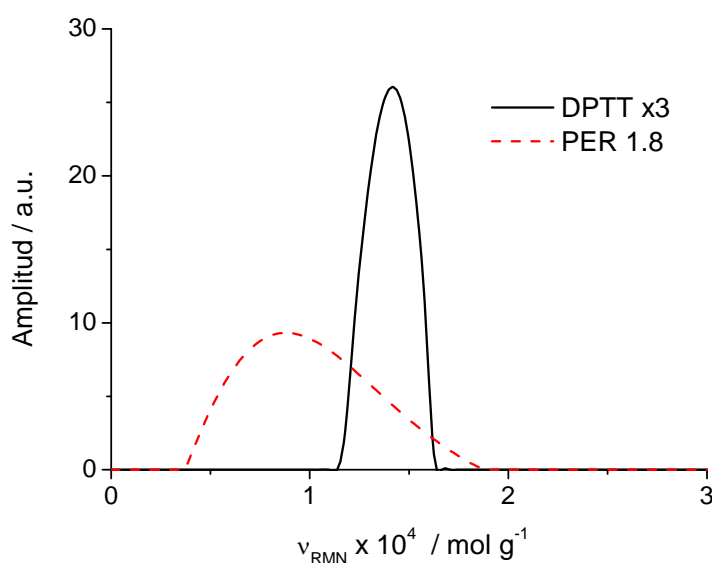


Gráfica 12. Relación existente entre la densidad de entrecruzamiento medido por RMN de acuerdo con los experimentos de DQ definidos en esta tesis y la cantidad de agente de vulcanización (DPTT e hidroperóxido de ter-butilo) añadido en cada una de las formulaciones estudiadas. Estos datos fueron obtenidos en muestras en dispersión acuosa (estado látex) y una vez secados y sometidos a un proceso de postvulcanización.

Un escenario completamente diferente es observado cuando se emplea el peróxido de ter-butilo como agente de entrecruzamiento. La eficiencia de la reacción es mucho menor que en el caso del DPTT y la adición de concentraciones crecientes de peróxido parece no crear entrecruzamientos adicionales tal y como se muestra en la Gráfica 12. Para entender este comportamiento es necesario tener en cuenta que el proceso de prevulcanización depende tanto de la difusión de los reactivos dentro de las partículas de caucho como de la reacción de entrecruzamiento. De acuerdo con la cinética de prevulcanización mostrada en la Gráfica 11, la velocidad de reacción en los vulcanizados con DPTT es mucho más lenta que la reacción de entrecruzamientos con peróxidos orgánicos. Consecuentemente, las moléculas de DPTT poseen suficiente tiempo como para difundir al interior de la partícula de caucho antes de

comenzar a reaccionar, formando unas redes perfectamente homogéneas (ver Gráfica 13) donde la densidad de entrecruzamiento depende linealmente de la concentración de DPTT.

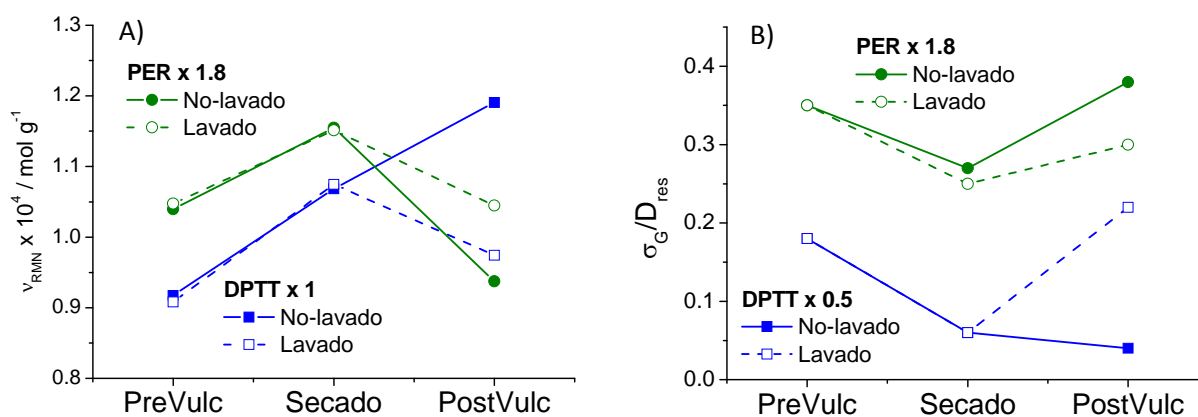
Por otro lado, el tiempo que posee las moléculas de hidroperóxido para difundir al interior de la partícula de caucho es muy limitado antes de que empiece la reacción de entrecruzamiento (ver Gráfica 11). De acuerdo con los resultados mostrados en la Gráfica 13, la distribución espacial de entrecruzamientos en las partículas de caucho prevulcanizadas con peróxidos es mucho más ancha que las estructuras perfectamente homogéneas obtenidas con DPTT. Las heterogeneidades de red mostradas por los prevulcanizados con peróxidos consisten en áreas altamente entrecruzadas en combinación con otras áreas muy ligeramente entrecruzadas o no entrecruzadas. El conjunto de estas evidencias nos permite sugerir la formación de una estructura tipo caparazón, donde la superficie de la partícula reacciona rápidamente entrecruzándose muy densamente y por tanto reduciendo considerablemente la capacidad de difusión del hidroperóxido al interior de la partícula, el cual permanecería muy ligeramente entrecruzado. Este hecho podría explicar la limitada densidad de entrecruzamiento a pesar de añadir concentraciones crecientes de hidroperóxido.



Gráfica 13. Distribución espacial de la densidad de entrecruzamientos obtenidos a través del proceso de regularización para las muestras de látex de caucho natural pre-vulcanizadas con DPTT e hidroperóxido de ter-butilo, respectivamente.

Durante la etapa de secado, los cambios estructurales provocados por la formación del film no depende del tipo de sistema de prevulcanización empleado, sin embargo, la etapa de postvulcanización genera consecuencias opuestas en ambos tipos de compuestos, tal y como

muestra la Gráfica 14. Este tratamiento térmico activa la reacción del peróxido remanente (que no ha reaccionado durante la prevulcanización), formando radicales que amplifica la tendencia natural de este caucho a la degradación a través de procesos termo-oxidativos. Como consecuencia, se producen escisiones de cadena y una ligera reducción en la densidad de entrecruzamientos, así como el ensanchamiento de la distribución espacial de los mismos, tal y como muestra la Gráfica 14. En el caso de las muestras prevulcanizadas con DPTT, la etapa de postvulcanización incrementa la densidad de entrecruzamientos de las láminas, estrechando la distribución espacial de los mismos, tal y como se había discutido anteriormente. El hecho de no observar ninguna evidencia experimental clara que demuestre la bien sabida tendencia del caucho natural a degradarse en entornos termo-oxidativos debemos relacionarla con la presencia de antioxidantes en las muestras prevulcanizadas con



DPTT.

Gráfica 14. Efecto del lavado en la densidad de entrecruzamientos (A) y la anchura relativa de la distribución espacial de entrecruzamientos (B) a lo largo de las tres etapas de las que consta el procesado industrial del látex de caucho natural.

Para poder confirmar este punto, las muestras una vez prevulcanizadas fueron lavadas con el fin de arrastrar y eliminar cualquier tipo de sustancia que pudiera reaccionar durante el postvulcanizado. Para ello, el látex prevulcanizado fue diluido hasta un contenido en caucho seco del 30% y estabilizado con dodecilsulfato sódico (1% w/v), para posteriormente centrifugarlo a 12.000 rpm durante 40 minutos. La fracción sólida fue dispersada de nuevo en



agua destilada. Este proceso se repitió tres veces con el fin de limpiar el exceso de agentes vulcanizantes (DPTT e hidroperóxido de ter-butilo) y antioxidantes. Es importante destacar que este proceso de lavado no modifica la estructura de la red de entrecruzamientos durante el secado y la formación de la película, tal y como muestra la Gráfica 14. Sin embargo, todas las muestras lavadas, incluidas aquellas prevulcanizadas con DPTT, muestran una considerable degradación durante la etapa de postvulcanización. Como consecuencia, la densidad de entrecruzamientos del compuesto se reduce y se ensancha la distribución espacial de los mismos. En este sentido, las muestras vulcanizadas con DPTT parecen acusar una mayor degradación que aquellos compuestos prevulcanizados con peróxidos. Esto es debido a la formación de entrecruzamientos sulfídicos (durante la vulcanización con DPTT) que son termolábiles y más sensibles que los entrecruzamientos carbono-carbono generados durante la reacción con peróxidos. En cualquier caso, la tendencia natural de este caucho a ser degradado a través de procesos termo-oxidativos, por ejemplo durante el proceso de postvulcanización), emerge con total claridad en ausencia de antioxidantes.

Atendiendo a estos datos, es posible concluir que el proceso de postvulcanización mejora la formación y el secado de las películas delgadas del látex, pero para ello debe estar suficientemente protegido contra la degradación termo-oxidativa. Si esa premisa se cumple, el exceso de agente de vulcanización que no ha reaccionado durante la prevulcanización, es capaz de generar entrecruzamientos adicionales en las películas de caucho. Bajo esas condiciones, la reacción de entrecruzamientos se ve favorecida frente a las reacciones de degradación, difuminando los efectos adversos que provoca esta última degradación sobre los vulcanizados de caucho natural. Sin la protección de antidegradantes, el proceso de postvulcanización genera efectos totalmente adversos e indeseables sobre la estructura de las películas de látex de caucho natural.

En el caso de las muestras prevulcanizadas con peróxidos, la presencia de estas sustancias reactivas durante la postvulcanización incrementa la concentración de radicales en el sistema, favoreciendo los procesos de degradación del caucho natural. En este caso, es importante señalar la dificultad de proteger estas muestras frente a la degradación termo-oxidativa, ya que muchos de los antioxidantes empleados pueden tener un importante efecto sobre los radicales responsables del proceso de prevulcanización con peróxidos orgánicos.

Es importante destacar que cualquier degradación térmica durante el proceso de postvulcanización posee unas consecuencias totalmente indeseables sobre las propiedades físicas del material, siendo un grave problema si se produjera de forma accidental en la

fabricación del material. Por lo tanto, a través de los resultados mostrados, queda demostrado que el análisis estructural realizado a través de la metodología presentada en esta tesis doctoral, es capaz de detectar cualquier tipo de anomalía estructural producida durante cualquier etapa del proceso de fabricación del látex.

#### **4.7. RESUMEN.**

En resumen, se han presentado una serie de aproximaciones experimentales basadas en la aplicación de un sencillo y robusto RMN de bajo campo para la caracterización de látex elastoméricos durante las diferentes etapas que suelen componer el procesado a nivel industrial, de estos importantes materiales. A través de los procedimientos experimentales presentados en esta tesis doctoral se pueden superar los mayores inconvenientes y carencias que muestran los métodos de caracterización habituales en ciencia y tecnología del látex. En este sentido cabe destacar que los procedimientos experimentales presentados en esta memoria, no necesitan manipulación de la muestra, por lo que pueden realizarse de una forma automatizada a través de operarios no especialistas; son métodos totalmente cuantitativos donde se consigue un análisis de la muestra inicial (control de calidad del material de partida) así como una caracterización completa de la estructura de red en cada una de las etapas del procesado. Todo ello sin necesidad de utilizar disolventes peligrosos, ni asumir modelos teóricos que describan el comportamiento de las muestras.

Absolutamente todos los procedimientos experimentales presentados pueden realizarse en pequeños espectrómetros de bajo campo lo que supone una importantísima ventaja económica y de mantenimiento. Estos espectrómetros han sido diseñados para su uso en la industria, por lo que son robustos, pequeños y de fácil manejo. Finalmente decir que todas las aproximaciones experimentales pueden ser totalmente automatizadas a través del software del espectrómetro lo que supone una enorme ventaja a nivel industrial, ya que se podría configurar de acuerdo con la formulación utilizada por cada industria.

#### 4.8. BIBLIOGRAFÍA

- 1 López Valentín, J. & Brasero Espada, J. Caracterización de látex elastoméricos a través de RMN de bajo campo. (2013).
- 2 Saalwächter, K. Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **51**, 1-35, doi:10.1016/j.pnmrs.2007.01.001 (2007).
- 3 Levitt, M. H. *Spin Dynamics*. 1st edition edn, (2001).
- 4 V M Litvinov, P. D. *Spectroscopy of Rubber and Rubbery Materials* (Smithers Rapra Technology, 2002).
- 5 Saalwächter, K., Herrero, B. & López-Manchado, M. A. Chain order and cross-link density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules* **38**, 9650-9660, doi:10.1021/ma051238g (2005).
- 6 Valentín, J. L. *et al.* Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems. *Macromolecules* **43**, 4210-4222, doi:10.1021/ma1003437 (2010).
- 7 Schnell, I. & Spiess, H. W. High-resolution  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in the solid state: very fast sample rotation and multiple-quantum coherences. *Journal of Magnetic Resonance* **151**, 153-227 (2001).
- 8 Chassé, W., Valentín, J. L., Genesky, G. D., Cohen, C. & Saalwächter, K. Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers. *Journal of Chemical Physics* **134**, Article number 044907, doi:10.1063/1.3534856 (2011).
- 9 Saalwächter, K., Gottlieb, M., Liu, R. & Oppermann, W. Gelation as studied by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules* **40**, 1555-1561, doi:10.1021/ma062776b (2007).



## CONCLUSIONES



Con esta tesis doctoral se ha pretendido proporcionar diversas soluciones de carácter científico ante problemas reales que las empresas dedicadas al procesado de látex de caucho natural están experimentando en la actualidad, los cuales están dificultando la mejora de los artículos de consumo basados en látex de caucho natural y de su proceso de producción. Así, en este documento se han presentado, por un lado, desarrollos en la formulación de los látex que permiten la producción de artículos de consumo con menor impacto en la salud de los usuarios manteniendo el resto de propiedades del material intactas; y, por otro lado, el desarrollo de un método experimental implantable industrialmente que permite la caracterización de los materiales y proceso de transformación durante las distintas etapas del procesado del látex de caucho natural.

En concreto, los resultados experimentales obtenidos nos permiten concluir lo siguiente:

**(i) Se ha desarrollado una formulación completamente libre de N-nitrosaminas, que no produce dermatitis irritativa ni alergias tipo IV (ambas causadas por los acelerantes).** Si además, se utiliza un látex doble centrifugado en dicha formulación, se podrán disminuir las alergias tipo I (causadas por las proteínas presentes en el látex).

Otras conclusiones que nuestro trabajo ha permitido extraer son:

- Se puede disponer de una formulación completamente libre de N-nitrosaminas, para prevulcanizar látex de caucho natural, empleando del hidroperóxido de tert-butilo, cuya iniciación térmica es inducida por el sistema redox fructosa-hierro (III), dos compuestos no tóxicos.
- Las cantidades utilizadas en la formulación t1 son adecuadas para conseguir filmes con unas propiedades mecánicas que, aunque no llegan a los valores alcanzados por los filmes realizados a partir de la formulación basada en azufre y acelerantes (formulación muy optimizada), se pueden considerar como aceptables.
- La tensión a rotura de los filmes realizados a partir de la formulación t1 (formulación base), se mejora si los filmes se lavan con agua. No obstante el incremento en las propiedades mecánicas no es tan acusado como en la formulación de referencia (azufre y acelerantes). Esto puede ser debido a que las partículas estén muy entrecruzadas en la superficie, impidiendo una correcta coalescencia de dichas partículas, lo que da lugar a que no se forme un film coherente.

- Si los filmes se secan a temperatura ambiente se obtienen mejores propiedades mecánicas que si se secan en estufa a 70°C. Este hecho, es debido a una mejor formación de película, ya que ambas series de látex se obtuvieron a partir de un látex prevulcanizado con la misma densidad de entrecruzamiento.
- El tiempo de agitación látex-peróxido de dos horas, antes de añadir el sistema redox para comenzar la prevulcanización, es suficiente para que los ingredientes del sistema de vulcanización entren en contacto con las partículas de látex.
- El empleo de los coagentes en la formulación mejora significativamente la tensión a rotura de los filmes prevulcanizados con peróxidos, no obstante se observa una reversión en la tensión a rotura medida que aumenta el tiempo de prevulcanización, por lo tanto, se produce algún tipo de degradación de la red formada.
- Se obtienen mejores propiedades mecánicas con el coagente trifuncional que con el difuncional. La razón podría ser que a la formulación base, le faltara densidad de entrecruzamiento, para llegar a unas propiedades mecánicas óptimas, dado que con el coagente trifuncional se produce un aumento en los entrecruzamiento de las partículas de caucho.
- La transparencia que exhiben los filmes fabricados a partir de la formulación desarrollada es superior debido a que no se usa óxido de zinc.

La formulación desarrollada en este trabajo puede ser explotada industrialmente para producir artículos de látex fabricados por inmersión, pues los valores obtenidos para la tensión a rotura con la ayuda de coagente pueden competir con los utilizados actualmente en la producción de este tipo de artículos. Además es una formulación respetuosa con el medio ambiente. Si los productos usados son incinerados, la posible formación de gases con azufre tales como el dióxido de azufre se reduce al mínimo, al igual que la cantidad de ceniza residual ya que no existen sustancias inorgánicas. Finalmente, decir, que gracias a la iniciación de la prevulcanización por el sistema redox se utiliza una baja temperatura de reacción (50°C), por lo que su utilización en la industria no encarecería el proceso, además de no tener que utilizar atmósfera inerte

**(ii) Se han desarrollado una metodología sencilla y robusta para la caracterización de látex elastoméricos durante las diferentes etapas que componen el procesado industrial.** A través de los procedimientos experimentales basados en RMN de bajo campo se pueden

superar los mayores inconvenientes y carencias que muestran los métodos de caracterización habituales en ciencia y tecnología del látex. Además, cabe destacar que los procedimientos experimentales presentados en esta memoria, no necesitan manipulación de la muestra, por lo que pueden realizarse de una forma automatizada a través de operarios no especialistas. Son métodos totalmente cuantitativos donde se consigue un análisis de la muestra inicial (control de calidad del material de partida) así como una caracterización completa de la estructura de red en cada una de las etapas del procesado. Todo ello sin necesidad de utilizar disolventes peligrosos, ni asumir modelos teóricos que describan el comportamiento de las muestras. Estos procedimientos experimentales pueden realizarse en pequeños espectrómetros de bajo campo lo que supone una importantísima ventaja económica y de mantenimiento. Estos espectrómetros han sido diseñados para su uso en la industria, por lo que son robustos, pequeños y de fácil manejo. Finalmente decir que todas las aproximaciones experimentales pueden ser totalmente automatizadas a través del software del espectrómetro lo que supone una enorme ventaja a nivel industrial, ya que se podría configurar de acuerdo con la formulación utilizada por cada industria.

Las aplicaciones del método en cada una de las etapas de la transformación industrial del latex son:

- Control de calidad del látex de partida: El procedimiento experimental desarrollado permite medir el tiempo de relajación spin-red,  $T_1$ , de la muestra de látex de partida y, a partir de él determinar la calidad del látex de partida a través de la determinación del contenido en fase sólida y fase líquida.
- Seguimiento en tiempo real de la prevulcanización del látex: Se ha descrito un proceso experimental basado en la medida de un único punto de excitación de la DQ que permite seguir de forma cuantitativa el desarrollo de este proceso químico. De esta forma, es posible determinar el tiempo de inducción de la reacción, la velocidad de vulcanización y el tiempo óptimo de prevulcanización, todo en tiempo real, sin necesidad de manipular la muestra y de una forma completamente automatizada. Cabe mencionar que en la actualidad no existe ningún método implantable industrialmente capaz de seguir este proceso en tiempo real.
- Caracterización estructural de los cauchos generados: Una vez prevulcanizado el material es posible utilizar los experimentos de DQ (variando el tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica) para poder caracterizar de forma completa la estructura de las redes poliméricas generadas. A diferencia de otras metodologías utilizadas hasta ahora, en un mismo experimento se consigue obtener información sobre la fracción de defectos de las redes



poliméricas (es decir, terminales de cadena o lazos), el peso molecular entre restricciones, así como la distribución espacial de las mismas en el seno de la matriz elastomérica. Todo ello de una forma más rápida y sin necesidad de manipular la muestra o utilizar disolventes.